THESE

présentée

A L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE DE GRENOBLE

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGENIEUR

par

Jean-François KRAVTCHENKO

*

Mécanisme d'introduction du Phosphore dans les couches minces magnétiques de Cobalt électrolytique

*

Soutenue le 11 Juillet 1973 devant la commission d'examen

MM. L. BONNETAIN Président

P. DESRE
J. GUITTON
D. RANDET
} Examinateurs

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534920_0017

THESE

présentée

A L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE DE GRENOBLE

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR - INGENIEUR

par

Jean-François KRAVTCHENKO

*

Mécanisme d'introduction du Phosphore dans les couches minces magnétiques de Cobalt électrolytique

*

Soutenue le 11 Juillet 1973 devant la commission d'examen

MM. L. BONNETAIN Président

P. DESRE
J. GUITTON
D. RANDET
} Examinateurs

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE DE GRENOBLE

LISTE DES PROFESSEURS

Président : Monsieur Michel SOUTIF
Vice-Président : Monsieur Gabriel Cau

PROFESSEURS TITULAIRES

MM.	ANGLES D'AURIAC Paul	Mécanique des fluides
	ARNAUD Georges	Clinique des maladies infectieuses
	ARNAUD Paul	Chimie
	AUBERT Guy	Physique
	AYANT Yves	Physique approfondie
Mme	BARBIER Marie-Jeanne	Electrochimie
MM.	BARBIER Jean-Claude	Physique expérimentale
	BARBIER Reynold	Géologie appliquée
	BARJON Robert	Physique nucléaire
	BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la cellulose
	BARRA Jean-René	Statistiques
	BARRIE Joseph	Clinique chirurgicale
	BENOIT Jean	Radioélectricité
	BERNARD Alain	Mathématiques pures
	BESSON Jean	Electrochimie
	BEZES Henri	Chirurgie générale
	BLAMBERT Maurice	Mathématiques pures
	BOLLIET Louis	Informatique (IUT B)
	BONNET Georges	Electrotechnique
	BONNET Jean-Louis	Clinique ophtalmologique
	BONNET-EYMARD Joseph	Pathologie médicale
	BONNIER Etienne	Electrochimie Electrométallurgie
	BOUCHERLE André	Chimie et Toxicologie
	BOUCHEZ Robert	Physique nucléaire
	BOUSSARD Jean-Claude	Mathématiques appliquées
	BRAVARD Yves	Géographie
	BRISSONNEAU Pierre	Physique du Solide
	BUYLE-BODIN Maurice	Electronique
	CABANAC Jean	Pathologie chirurgicale
	CABANEL Guy	Clinique rhumatologique et hydrologie
	CALAS François	Anat omie
	CARRAZ Gilbert	Biologie animale et pharmacodynamie
	CAU Gabriel	Médecine légale et Toxicologie
	CAUQUIS Georges	Chimie organique
	CHABAUTY Claude	Mathématiques pures
	CHARACHON Robert	Oto-Rhino-Laryngologie
	CHATEAU Robert	Thérapeutique
	CHENE Marcel	Chimie papetière
	COEUR André	Pharmacie chimique
	CONTAMIN Robert	Clinique gynécologique
	COUDERC Pierre	Anatomie pathologique
	CRAYA Antoine	Mécanique
Mme	DEBELMAS Anne-Marie	Matière médicale
MM.	DEBELMAS Jacques	Géologie générale
	DEGRANGE Charles	Zoologie
	DESRE Pierre	Métallurgie
	DESSAUX Georges	Physiologie animale
	DODU Jacques	Mécanique appliquée
	DOLIQUE Jean-Michel	Physique des plasmas
	DREYFUS Bernard	Thermodynamique
	DUCROS Pierre	Cristallographie
	DUGOIS Pierre	Clinique de dermatologie et syphilligraphie
	FAU René	Clinique neuro-psychiatrique
	FELICI Noël	Electrostatique
	GAGNAIRE Didier	Chimie Physique
	GALISSOT François	Mathématiques pures
MM.	GALVANI Octave	Mathématiques pures
	GASTINEL Noël	Analyse numérique
	GEINDRE Michel	Electroradiologie
	GERBER Robert	Mathématiques pures
	GIRAUD Pierre	Géologie
	KLEIN Joseph	Mathématiques pures
Mme	KOFLER Lucie	Botanique et physiologie végétale
MM.	KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques pures
	KRAVTCHENKO Julien	Mécanique
	KUNTZMANN Jean	Mathématiques appliquées
	LACAZE Albert	Thermodynamique
	LACHARME Jean	Biologie végétale
	LAJZEROWICZ Joseph	Physique
	LATREILLE René	Chirurgie générale
	LATURAZE Jean	Biochimie pharmaceutique
	LAURENT Pierre	Mathématiques appliquées
	LEDRU Jean	Clinique médicale B
	LLIBOUTRY Louis	Géophysique
	LOUP Jean	Géographie
Mlle	LUTZ Elisabeth	Mathématiques pures
	MALGRANGE Bernard	Mathématiques pures
	MALINAS Yves	Clinique obstétricale
	MARTIN-NOEL Pierre	Seméiologie médicale
	MASSEPORT Jean	Géographie
	MAZARE Yves	Clinique médicale A
	MICHEL Robert	Minéralogie et Pétrographie
	MOURIQUAND Claude	Histologie
	MOUSSA André	Chimie nucléaire
	NEEL Louis	Physique du solide
	OZENDA Paul	Botanique
	PAUTHENET René	Electrotechnique
	PAYAN Jean-Jacques	Mathématiques pures
	PEBAY-PEYROULA Jean-Claude	Physique
	PERRET René	Servomécanismes
	PILLET Emile	Physique industrielle
	RASSAT André	Chimie systématique
	RENARD Michel	Thermodynamique
	REULOS René	Physique industrielle
	RINALDI Renaud	Physique
	ROGET Jean	Clinique de pédiatrie et de puériculture
	SANTON Lucien	Mécanique
	SEIGNEURIN Raymond	Microbiologie et hygiène
	SENGEL Philippe	Zoologie
	SILBERT Robert	Mécanique des fluides
	SOUTIF Michel	Physique générale
	TANCHE Maurice	Physiologie
	TRAYNARD Philippe	Chimie générale
	VAILLAND François	Zoologie
	VALENTIN Jacques	Physique nucléaire
	VAUQUOIS Bernard	Calcul électronique
Mme	VERAIN Alice	Pharmacie galénique
M.	VERAIN André	Physique
Mme	VEYRET Germaine	Géographie
MM.	VEYRET Paul	Géographie
	VIGNAIS Pierre	Biochimie médicale
	YOCCOZ Jean	Physique nucléaire théorique

PROFESSEURS ASSOCIES

MM.	BULLEMER Bernhard	Physique
	HANO JUN-ICHI	Mathématiques pures
M.	STEPHENS Michaël	Mathématiques appliquées

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M.	BEAUDOING André	Pédiatrie
Mme	BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques pures
MM.	BERTRANDIAS Jean-Paul	Mathématiques appliquées
	BIAREZ Jean-Pierre	Mécanique
	BONNETAIN Lucien	Chimie minérale
Mme	BONNIER Jane	Chimie générale
MM.	CARLIER Georges	Biologie végétale
	COHEN Joseph	Electrotechnique
	COUMES André	Radioélectricité
	DEPASSEL Roger	Mécanique des fluides
	DEPORTES Charles	Chimie minérale
	GAUTHIER Yves	Sciences biologiques

PROFESSEURS SANS CHAIRE (suite)

MM.	GAVEND Michel	Pharmacologie
	GERMAIN Jean-Pierre	Mécanique
	GIDON Paul	Géologie et Minéralogie
	GLENAT René	Chimie organique
	HACQUES Gérard	Calcul numérique
	JANIN Bernard	Géographie
Mme	KAHANE Josette	Physique
MM.	MULLER Jean-Michel	Thérapeutique
	PERRIAUX Jean-Jacques	Géologie et minéralogie
	POULOUJADOFF Michel	Electrotechnique
MM.	REBECQ Jacques	Biologie (CUS)
	REVOL Michel	Urologie
	REYMOND Jean-Charles	Chirurgie générale
	ROBERT André	Chimie papetière
	DE ROUGEMONT Jacques	Neurochirurgie
	SARRAZIN Roger	Anatomie et chirurgie
	SARROT-REYNAULD Jean	Géologie
	SIBILLE Robert	Construction mécanique
	SIROT Louis	Chirurgie générale
Mme	SOUTIF Jeanne	Physique générale

MAITRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

Mle	AGNIUS-DELORS Claudine	Physique pharmaceutique
	ALARY Josette	Chimie analytique
MM.	AMBLARD Pierre	Dermatologie
	AMBROISE-THOMAS Pierre	Parasitologie
	ARMAND Yves	Chimie
	BEGUIN Claude	Chimie organique
	BELORIZKI Elie	Physique
	BENSAKEN Claude	Mathématiques appliquées
	BILLET Jean	Géographie
	BLIMAN Samuel	Electronique (EIE)
	BLOCH Daniel	Electrotechnique
Mme	BOUCHE Liane	Mathématiques (CUS)
MM.	BOUCHET Yves	Anatomie
	BOUVARD Maurice	Mécanique des fluides
	BRODEAU François	Mathématiques (IUT B)
	BRUGEL Lucien	Energétique
	BUISSON Roger	Physique
	BUTEL Jean	Orthopédie
	CHAMBAZ Edmond	Biochimie médicale
	CHAMPETIER Jean	Anatomie et organogénèse
	CHIAVERINA Jean	Biolohie appliquée (EFP)
	CHIBON Pierre	Biologie animale
	COHEN-ADDAD Jean-Pierre	Spectrométrie physique
	COLOMB Maurice	Biochimie médicale
	CONTE René	Physique
	COULOMB Max	Radiologie
	CROUZET Guy	Radiologie
	DURAND Franis	Métallurgie
	DUSSAUD René	Mathématiques (CUS)
Mme	ETERRADOSSI Jacqueline	Physiologie
MM.	FAURE Jacques	Médecine légale
	GENSAC Pierre	Botanique
	GIDON Maurice	Géologie
	GRIFFITHS Michaël	Mathématiques appliquées
	GROULADE Joseph	Biochimie médicale
	HOLLARD Daniel	Hématologie
	HUGONOT Robert	Hygiène et médecine préventive
	IDELMAN Simon	Physiologie animale
	IVANES Marcel	Electricité
	JALBERT Pierre	Histologie
	Joly Jean-René	Mathématiques pures
	JOUBERT Jean-Claude	Physique du solide
	JULLIEN Pierre	Mathématiques pures
MM.	KAHANE André	Physique générale
	KUHN Gérard	Physique
	LACOUME Jean-Louis	Physique
Mme	LAJZEROWICZ Jeannine	Physique
MM.	LANCIA Roland	Physique atomique
	LE JUNTER Noël	Electronique
	LEROY Philippe	Mathématiques
	LOISEAUX Jean-Marie	Physique nucléaire
	LONGEQUEUE Jean-Pierre	Physique Nucléaire
	LUU DUC Cuong	Chimie organique
	MACHE Régis	Physiologie végétale
	MAGNIN Robert	Hygiène et médecine préventive
	MARECHAL Jean	Mécanique
	MARTIN-BOUYER Michel	Chimie (CUS)
	MAYNARD Roger	Physique du solide
	MICHOULIER Jean	Physique (I.U.T. "A")
	MICOUD Max	Maladies infectieuses
	MOREAU René	Hydraulique (INP)
	NEGRE Robert	Mécanique
	PARAMELLE Bernard	Pneumologie
	PECCOUD François	Analyse (IUT B)
	PEFFEN René	Métallurgie
	PELMONT Jean	Physiologie animale
	PERRET Jean	Neurologie
	PERRIN Louis	Pathologie expérimentale
	PFISTER Jean-Claude	Physique du solide
	PHELIP Xavier	Rhumatologie
Mle	PIERY Yvette	Biologie animale
MM.	RACHAIL Michel	Médecine interne
	RACINET Claude	Gynécologie et obstétrique
	RENAUD Maurice	Chimie
	RICHARD Lucien	Botanique
Mme	RINAUDO Marguerite	Chimie macromoléculaire
MM.	ROMIER Guy	Mathématiques (IUT B)
	SHOM Jean-Claude	Chimie Générale
	STIEGLITZ Paul	Anesthésiologie
	STOEBNER Pierre	Anatomie pathologique
	VAN CUTSEM Bernard	Mathématiques appliquées
	VEILLON Gérard	Mathématiques appliquées (INP)
	VIALON Pierre	Géologie
	VOOG Robert	Médecine interne
	VROUSSOS Constantin	Radiologie
	ZADWORNY François	Electronique

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

MM.	BOUDOURIS Georges	Radioélectricité
	CHEEKE John	Thermodynamique
	GOLDSCHMIDT Hubert	Mathématiques
MM.	SIDNEY STUARD	Mathématiques pures
	YACOUD Mahmoud	Médecine légale

CHARGES DE FONCTIONS DE MAITRES DE CONFERENCES

Mme	BERIEL Hélène	Physiologie
Mme	RENAUDET Jacqueline	Microbiologie

Au terme d'une recherche de longue haleine dont je présente ici les résultats, je tiens à évoquer en premier lieu le nom de Monsieur le Professeur Jean BESSON.

A ses enseignements, je dois une bonne part de ma formation d'ingénieur. A ses directives, données au cours d'entretiens trop rares à mon gré, je suis redevable de l'orientation générale de mon travail. Je garderai toujours le souvenir de ce Maître éminent, de ce Professeur exigeant dont l'intransigeance en matière scientifique n'excluait pas une bienveillance de fond envers ses anciens étudiants, débutant dans la carrière de chercheur.

Dès lors, on comprendra la déception et la peine que j'ai éprouvées en apprenant l'accident de santé dont Monsieur BESSON a été victime et dont les suites l'empêchent aujourd'hui d'assurer la présidence du jury de cette thèse, préparée sous sa direction. Qu'il veuille bien accepter, avec mes voeux de prompt et total rétablissement, l'hommage de ce mémoire que je lui dédie.

Ce travail est dédié à tout ceux qui m'ont soutenu et aidé moralement, en dehors de la réalisation du présent travail :

Mes Parents,

Ma Femme et ma Fille,

Mes Amis.

Le travail qui fait l'objet de ce mémoire a été effectué dans le Laboratoire d'Etude et de Technologie de l'Informatique, section Bull-Honneywell, situé au Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble.

La fin du travail a été réalisée dans le laboratoire de Monsieur GUITTON, au sein de l'Institut National Polytechnique de Grenoble.

Monsieur L. BONNETAIN, Vice Président de l'I.N.P.G. et Directeur de la section E.N.S.E.E. de l'I.N.P.G., m'a fait l'honneur de bien vouloir présider la commission d'examen. Je lui en suis très reconnaissant, sachant les lourdes tâches auxquelles il avait à faire face, à ce moment.

Monsieur le Professeur DESRE a eu l'obligeance de bien vouloir faire partie de la commission d'examen. Je l'en remercie vivement.

Ce travail n'aurait jamais pu être mené à bout sans les conseils et les encouragements de Monsieur J. GUITTON, Maître de Conférences. A l'époque où je débutais comme jeune chercheur, il a su m'encourager et me faire persévérer. L'ambiance qu'il s'efforce de maintenir dans son laboratoire m'a fait passer une année fructueuse au milieu d'une équipe dynamique et sympathique. Que Monsieur J. GUITTON reçoive ici le témoignage de ma profonde gratitude et de mon dévouement très sincère.

Monsieur D. RANDET a bien voulu me donner tous les conseils sur un sujet qu'il a défriché longuement lors de ses propres travaux. Avec patience, il s'est occupé de toute la partie magnétique de l'ouvrage. Je le remercie vivement de m'avoir reçu si souvent, malgré ses fonctions de Chef du Laboratoire Electronique et Physique Appliquée au L.E.T.I..

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur NEEL, alors Directeur du C.E.N.G., et à Monsieur CORDELLE, Directeur du L.E.T.I., d'avoir bien voulu s'occuper de moi lors de mon arrivée au C.E.N.G..

J'ai passé trois ans dans le laboratoire Bull-Honneywell dirigé par Monsieur GIRARD. Ce dernier m'a conseillé utilement, ainsi que mes camarades d'écoles. Je les en remercie très vivement.

Je ne saurais passer sous silence l'aide matérielle et morale dont j'ai bénéficié de la part de mes camarades et amis au sein du laboratoire de Monsieur J. GUITTON. Que tous soient remerciés pour leur gentillesse et leur entrain.

Mademoiselle MOUNIER m'a supporté pendant longtemps, je l'a remercie vivement pour la contribution essentielle qu'elle a apporté à la réalisation typographique de ce travail. Monsieur PALLOIX s'est chargé avec expérience de toute la partie technique. Je lui en suis très reconnaissant. Je tiens, enfin, à remercier Madame FOSCALLO, Madame JOURDAN, Monsieur VAUJANY et Monsieur BORDON pour l'aide technique qu'ils m'ont apporté à la réalisation du présent mémoire.

S O M M A I R E

Pages

I N T R O D U C T I O N 7

I - BIBLIOGRAPHIE SUR LES COUCHES MINCES DE COBALT 9

I - 1. Généralités sur les couches minces magnétiques 9
- *Propriétés* 9
- *Fort champ et faible champ coercitif* 9

I - 2. Dépôts chimiques de cobalt 11

I - 3. Dépôts électrochimiques de cobalt 12
- *Conditions expérimentales* 12
- *Choix du cation* 14
- *Analyse des couches* 14

II - METHODES ET APPAREILLAGES 15

II - 1. Rappel sur les méthodes d'analyses électrochimiques utilisées 15

II - 1.1. Chronopotentiométrie 15

II - 1.2. Chronoampérométrie à variation linéaire de tension (voltammétrie linéaire) 16

II - 1.3. Coulométrie 18

II - 2. Autres moyens d'analyses mis en oeuvres 18

II - 2.1. Analyses magnétiques 18

II - 2.2. Absorption atomique 18

II - 2.3. Sonde de Castaing et sonde ionique 20

II - 2.4. Essais de mesure de dégagement gazeux 20

II - 2.5. Rayons X 20

II - 2.6. Colorimétrie 22

II - 2.7. Mesure d'épaisseur 22

Pages

II - 3. Description du montage électrique 24

II - 3.1. Alimentation 24

- Potentiostat 24

- Générateurs de signaux triangulaires 24

- Alimentation de puissance 24

II - 3.2. Contrôles et mesures (fig. 8) 24

- Synchronisation 24

- Boîte attente - travail 24

- Enregistreurs 26

- Coulomètre à présélection 26

- Mesure des tensions d'électrodes 26

- Contrôle du pH 26

- Limitateur de tension 27

II - 4. Ensemble d'électrolyse 29

II - 4.1. Préparation des électrolytes 29

II - 4.1.1. Cas des solutions diluées 29

- Solution concentrée d'hypophosphite 29

- Solution concentrée de cobalt 29

- Electrolyte support 30

- Choix du pH de travail 30

II - 4.1.2. Dépôt à partir de solutions concentrées 31

- Solution avec hypophosphite 31

- Solution avec phosphite et phosphates 31

- Solution acétique 31

II - 4.2. Electrodes et cellules 32

II - 4.2.1. Solutions diluées 32

- La cellule 32

- Electrode de travail ou électrode contrôlée 32

- Electrode auxiliaire 32

- Electrode de référence 32

- Polissage 32

Pages

II - 4.2.2. Solutions concentrées 33
- *La cellule* 33
- *Electrode de travail* 33
- *Electrode auxiliaire* 33
- *Electrode de référence* 33

III - ETUDE DE LA REDUCTION CATHODIQUE DES ESPECES PHOSPHOREES 35

III - 1. Chronopotentiométrie 35

III - 1.1. Solutions ne contenant pas d'hypophosphite 35
III - 1.1.1. Cathode en platine 35
III - 1.1.2. Cathode en cobalt 35
- *Solution sans ions* Co^{2+} 35
- *Solution en présence d'ions* Co^{2+} 39

III - 1.2. Solution contenant des ions hypophosphite (en l'absence d'ions Co^{2+}*)* 39
III - 1.2.1. pH 5 39
- *Electrode en platine* 39
- *Electrode en cobalt* 39
III - 1.2.2. pH 2 43
a) Cathode en platine 43
Solution fraîche d'hypophosphite 43
Solution vieillie d'hypophosphite 43
b) Cathode en cobalt 43
Solution fraîche 43
Solution vieillie 43

III - 2. Voltammétrie linéaire sur cathode de cobalt dans diverses solutions 46

III - 2.1. Solution NaCl pur 46
III - 2.2. Solution NaCl + $CoCl_2$ 48

Pages

III - 2.3. Solution NaCl + NaH_2PO_2 50
- *Solution fraîche* 50
- *Solution vieillie* 50
III - 2.4. Solution NaCl + $CoCl_2$ + NaH_2PO_2 52
III - 2.5. Solution NaCl + Na_2HPO_3 ou Na_2HPO_4 52
III - 2.6. Solution acétique 55

III - 3. Interprétation 58

III - 3.1. Solutions sans hypophosphite (dépôt de cobalt seul) 58
III - 3.2. Solutions avec hypophosphite (sans ions Co^{2+}) 59
III - 3.2.1. Solutions fraîchement préparées 59
III - 3.2.2. Solutions vieillies 60
- *Réduction de l'espèce oxydée* 62
- *Décalage des surtensions d'électrode* 64
- *Détermination de l'espèce oxydée* 64

IV - DEPOTS CATHODIQUES DE COBALT A PARTIR D'UNE SOLUTION PHOSPHOREE 65

IV - 1. Conditions d'obtention des dépôts 65

IV - 2. Analyse des dépôts 65

IV - 2.1. Analyse chimique de Co et de P 65
IV - 2.2. Analyse magnétique 67

IV - 3. Interprétation des résultats et discussion 68

IV - 3.1. Tampon NH_4Cl - hypophosphite de sodium en solution 68
IV - 3.2. Tampon NH_4Cl - phosphite en solution 72
IV - 3.3. Tampon acétique - hypophosphite en solution 74

Pages

IV - 3.4. Tampon acétique - phosphite en solution 76
IV - 3.5. Résumés des résultats obtenus 77
IV - 3.5.1. Dépôt de cobalt 77
IV - 3.5.2. Obtention du phosphore dans le dépôt 78
IV - 3.5.3. Influence de divers paramètres sur le champ coercitif 78

C O N C L U S I O N S 80

A N N E X E S 81

I - PROPRIETES ET UTILISATION DES COUCHES MINCES MAGNETIQUES 81

I - 1. Rappels sur le magnétisme 81
I - 1.1. Aimantation de petits domaines assimilables à un doublet magnétique 81
I - 1.2. Cycle d'hystérésis 82
I - 2. Propriétés magnétiques des couches minces 84
I - 2.1. Domaines et parois dans les couches minces 84
I - 2.2. Axe facile, énergie d'anisotropie 85
I - 2.3. Champ d'anisotropie H_k 89
I - 2.4. Rectangularité du cycle d'hystérésis 90
I - 2.5. Mesure de H_c *et* H_k 90
I - 2.6. Etude du fort champ dans les couches minces de Co-P 91
I - 2.6.1. Anisotropies 91
I - 2.6.2. Renversement de l'aimantation 92
I - 2.6.3. Recherche d'un modèle pour Co-P 92

Pages

I - 3. Utilisation des mémoires à fort champ coercitif : les disques et les rubans 94

II - MESURES DES PROPRIETES MAGNETIQUES - HYSTERESISCOPE 96

II - 1. Tracé des cycles d'hystérésis 96

II - 2. Mesures des propriétés magnétiques des lames minces 99

II - 2.1. Utilisation du signal avant intégration. Mesure du champ coercitif et de l'intervalle de renversement 99

II - 2.2. Mesure de l'aimantation à saturation 100

II - 2.2.1. Erreurs de mesures 100

II - 2.2.2. Etalonnage de l'appareil 100

II - 2.3. Mesure du rapport I_r/I_s 101

III - PREPARATION DES SUBSTRATS "VERRE-CHROME-OR" 102

III - 1. Descriptif du groupe à vide 102

III - 1.1. Mise en dépression 102

III - 1.2. Evaporateur 104

III - 2. Réalisation d'un dépôt 104

III - 2.1. Préparation des lames de verre 104

III - 2.2. Evaporation 105

F I G U R E S E T T A B L E A U X 106

B I B L I O G R A P H I E 109

I N T R O D U C T I O N

Des couches minces magnétiques à fort champ coercitif sont utilisées comme support de l'information dans les mémoires à disques et à bandes des ordinateurs. L'une des méthodes pour leur fabrication est le dépôt par électrolyse de couches minces de cobalt-phosphore. Nous les désignerons par la suite par le sigle Co-P ; cela signifie seulement qu'il y a du phosphore dans la couche de cobalt sous une forme à déterminer. On a ainsi obtenu des champs coercitifs supérieurs à 1200 Oe. Or, il est apparu que des champs coercitifs de cet ordre étaient dûs à la présence de phosphore dans le dépôt de cobalt.

Jusqu'à présent aucune étude électrochimique du mécanisme de dépôt de Co-P n'a été faite. Le champ coercitif a seulement été étudié de manière empirique par observation de l'influence de la densité de courant, du pH, de la teneur en phosphore et de la température. Il en est de même de l'aimantation à saturation de la couche.

Des études semblables avaient été menées au Laboratoire d'Electronique et de Technologie de l'Informatique (L.E.T.I.) du C.E.N.G., dans le groupe Electrolyse. Cette équipe a ainsi été conduite à s'interroger sur le mécanisme électrochimique d'introduction du phosphore dans les couches minces de cobalt, et à tenter d'expliquer la valeur anormalement élevée qui en résulte pour le champ coercitif.

Lorsque le travail nous fut confié, la lecture des nombreuses publications nous a montré qu'il faudrait mettre en oeuvre des moyens d'analyse électrochimique plus modernes que ceux utilisés jusqu'à présent.

Aussi la première partie de nos travaux a consisté à monter l'appareillage convenant aux deux méthodes que nous avons ensuite utilisées : la chronopotentiométrie et la chronoampérométrie à variation linéaire ou triangulaire de potentiel. En particulier, nous avons étudié par ces deux méthodes l'influence de l'hypophosphite contenu dans les bains de cobaltage sur la cinétique de décharge de l'hydrogène.

Il a été montré récemment en effet, que l'adsorption de l'hydrogène joue un rôle essentiel dans le mécanisme de dépôt du nickel (1, 2, 3, 4) et nous avons montré en premier lieu qu'il en est de même pour le dépôt du cobalt. Puis, nous avons déposé des alliages de Co-P à partir de solutions concentrées en cobalt contenant de l'hypophosphite de sodium. Nous avons, ainsi, étudié l'influence de divers paramètres sur le poids de cobalt et les caractéristiques magnétiques des couches minces ainsi obtenues.

En résumé, le présent travail comporte les chapitres suivants : après une étude bibliographique du dépôt de Co-P et la description des méthodes et appareillages utilisés, notre travail se divise en deux parties. Dans un premier temps nous étudions la réduction cathodique des ions cobalt et hypophosphite en solution diluée, puis nous appliquons les résultats à l'étude des dépôts obtenus à partir de bains concentrés en cobalt. Nous décrivons en annexe les principales caractéristiques magnétiques des couches minces.

I - BIBLIOGRAPHIE SUR LES COUCHES MINCES DE COBALT

Les couches minces d'alliages ferromagnétiques de Fe, Co, Ni contenant du phosphore ou non se préparent entre autre de deux manières : dépôts chimiques et dépôts électrochimiques. L'intensité de leur champ coercitif (Hc) permet de déterminer le domaine d'utilisation de ces couches.

I - 1 Généralités sur les couches minces magnétiques

Propriétés

Nous rappelons brièvement en annexe I quelques propriétés magnétiques des couches minces qu'il est nécessaire de connaitre pour effectuer des dépôts. Sur un cycle d'hystérésis (fig. 1), on a situé les valeurs de l'aimantation à saturation (Bs), de l'aimantation rémanente (Br) et du champ coercitif (Hc). Dans les couches minces, selon la théorie de NEEL[41] l'aimantation est en général dans le plan du dépôt. Dans ce cas, le champ coercitif représente l'intensité du champ minimum qu'il faut imposer pour que l'aimantation bascule dans la direction opposée.

En général, les dépôts de Co-P à fort champ coercitif ont une structure hexagonale dont les axes C sont parallèle au plan du dépôt.

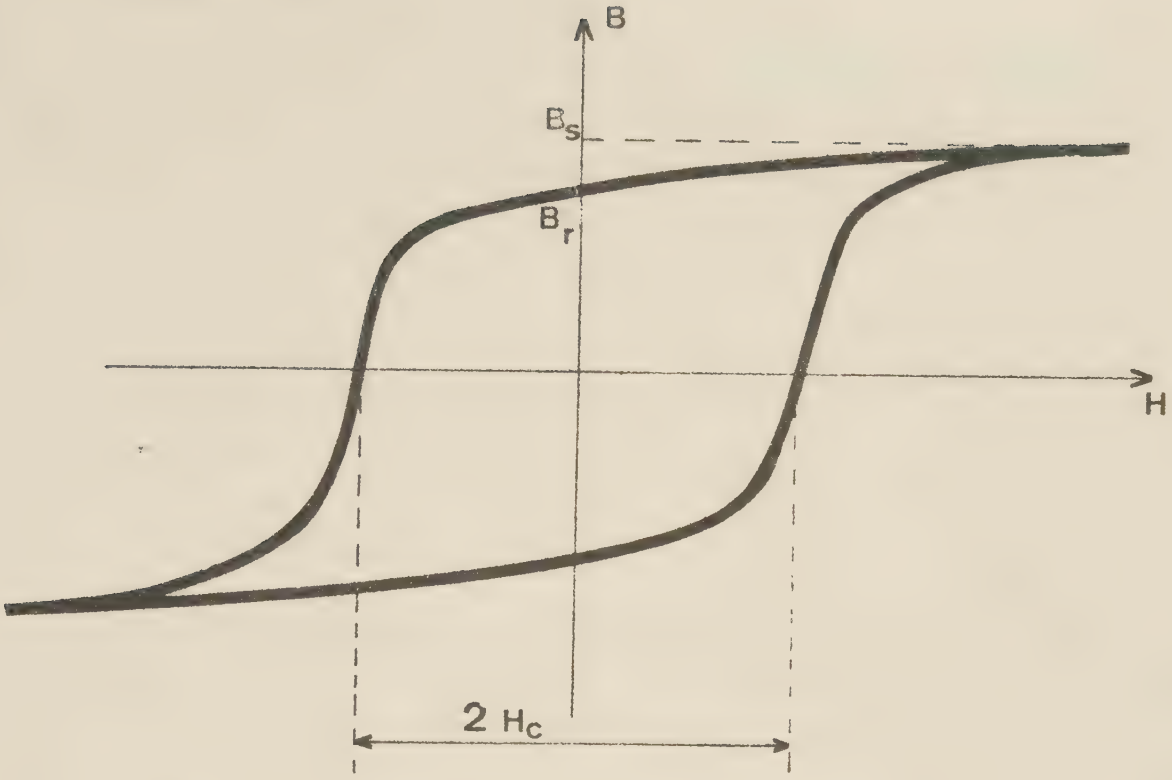
Fort champ et faible champ coercitif

Deux catégories de couches minces sont à distinguer :

- les couches minces à faible champ coercitif (< à 20 Oe),
- les couches minces à fort champ coercitif (de 200 à 1200 Oe).

Entre 20 et 200 Oe, les couches minces ont des applications beaucoup moins importantes en électronique.

Les couches de Co-P se situent dans la catégorie des couches minces à fort champ coercitif. Etudions les différents modes chimiques pour les préparer.



sigles	Légendes
H_c	Champ coercitif
H	Champ imposé à la couche
B	Aimantation induite
B_s	Aimantation à saturation
B_r	Aimantation rémanente

FIGURE 1 : Cycle d'hystérésis d'une couche mince de Co-P

I - 2 Dépôts chimiques de cobalt

La méthode mise au point par BRENNER et RIDDEL en 1947[5] consiste à faire réduire les ions Co^{2+} par l'hypophosphite de sodium. Les conditions de dépôts sont les suivantes :

$CoCl_2$ 6 H_2O : 0,11 M

NaH_2PO_2 H_2O : 0,19 M

Tartrates)
Citrates) : 0,12 à 0,2 M
Malonates)

pH : 8 - 9

température : 90°C

Les différents auteurs citant les bains de dépôts chimiques[6 à 17, 54] utilisent indifféremment le chlorure ou le sulfate de cobalt. Tous, cependant, préparent le substrat de manière identique, que ce substrat soit en matière plastique (Mylar ou autre), en fer ou en cuivre. On procède de manière classique :

- lavage,
- dégraissage,
- lavage,
- sensibilisation au $SnCl_2$,
- activation au $PdCl_2$.

Ce traitement conduit, comme on l'a prouvé[18], à des sites de Palladium sur lesquels commence la réduction chimique.

Lorsque cette activation préalable n'est pas faite, le champ coercitif est compris entre 8 et 12 Oe seulement[19, 20]. Si on a procédé à ce premier traitement les caractéristiques moyennes des dépôts sont :

Hc : jusqu'à 1200 Oe,
Br/Bs : 0,7,
% P : 1 à 3 %.

Remarque

a) Tous les auteurs additionnent un agent complexant (citrate, tartrate, ...) afin d'éviter la précipitation de l'hydroxyde de cobalt.

b) En général, les dépôts sont des alliages de nickel et de cobalt. Cependant, ceci n'est pas gênant car le comportement électrochimique et les propriétés magnétiques du cobalt et du nickel sont très proches les uns des autres.

I - 3 Dépôts électrochimiques de cobalt

Conditions expérimentales

Il existe différents brevets ou publications. La méthode qui a fait autorité la première est celle de BONN et WENDELL[21] reprise par différents auteurs[22 à 27, 47].

On fait généralement ce dépôt dans les conditions suivantes :

$CoCl_2$-$6H_2O$)	
$CoSO_4$-$6H_2O$)	: 0,4 à 0,5 M
$NiCl_2$-$6H_2O$)	
$NiSO_4$-$6H_2O$)	
NaH_2PO_2-H_2O	: 0,15 M
NH_4Cl)	
$(NH_4)_2SO_4$)	: 1,4 à 1,9 M
pH	: 3 à 4,5
Θ	: 50°C
i	: 40 ma/cm^2

On obtient ainsi les résultats suivants :

Hc	: 600 Oe
Br/Bs	: 0,7
% P	: 1 à 4 %

Il faut distinguer, cependant, les travaux de ELMORE et BAKOS[27] qui ont essayé de travailler sur des phosphites ou des benzoates. Ils ont trouvé des résultats semblables à ceux obtenus avec l'hypophosphite, mais les dépôts sont cependant beaucoup moins performants quant aux propriétés magnétiques.

Enfin, RANDET et MAGNET[28] ont été amenés à utiliser des proportions différentes dans le bain :

$CoCl_2$-$6H_2O$	: 0,84 M
NaH_2PO_2-H_2O	: 0,026 M
NH_4Cl	: 1,9 M
pH initial	: 4
$\Theta°$	: 28°C
i	: 40 ma/cm^2

Ils obtiennent des dépôts ayant les caractéristiques magnétiques au moins égales aux autres :

Hc jusqu'à 1300 Oe

Br/Bs	: 0,7 M
% P	: 1 à 4 % (mesure peu précise)

Pour 1000 Å les caractéristiques obtenues sont :

Hc	: 600 Oe
Bs	: 9500 gauss
Br/Bs	: 0,7

C'est à partir de ce travail effectué dans notre laboratoire, que nous avons commencé nos propres recherches.

Pour résumer la bibliographie que nous avons faite sur les bains électrolytiques de dépôt de Co-P (ou Co-Ni-P), il faut remarquer en premier lieu la présence d'hypophosphite qui semble avoir été mise comme composant uniquement par analogie avec les bains de dépôts chimiques, puisque à première vue, dans un bain de dépôt électrochimique il n'y a pas besoin de réducteur chimique. En outre, l'hypophosphite est en quantité beaucoup plus faible que dans les bains chimiques, mais la présence de cette faible quantité suffit pour multiplier par cinq ou même dix la valeur du champ coercitif que l'on obtient avec des électrolytes contenant du cobalt sans réducteur.

Choix du cation

Tous les auteurs signalent l'effet indispensable de la présence de l'ion NH_4^+. Les dépôts ont de mauvaises caractéristiques (brillance Hc, Bs) avec l'ion Na^+ dans le bain. Afin de diminuer le dégagement d'hydrogène, le pH, quant à lui, est à sa valeur la plus élevée possible, compatible avec la solubilité des hydroxydes de cobalt et de nickel.

$$\log Co^{2+} = 12,6 - 2\ pH$$

$$\log Ni^{2+} = 12,18 - 2\ pH$$

En fait ces précipitations interviennent à un pH inférieur à 5.

Analyse des couches

Une analyse électrochimique empirique a été faite par certains auteurs russes[30, 31, 32] qui ont essayé de donner l'explication de la présence du phosphore dans les dépôts. Les autres auteurs ont fait en général des analyses aux R.X. des dépôts. Différentes expériences ont permis de distinguer selon les cas :

a) une phase non magnétique dont le réseau n'est pas mentionné[22],

b) un composé Co-P ou Co_2P non magnétique[10, 23, 34].

Il est possible qu'il s'agisse de la même chose.

Dans les couches à fort champ coercitif, la phase hexagonale compact du cobalt domine. Certains auteurs ont cependant trouvé la phase cubique en faible proportion.

Cette bibliographie nous a donc montré le rôle prépondérant de l'ion $H_2PO_2^-$ dans les bains de cobaltage chimique et électrochimique, et la présence de P (sous une forme indéterminée) dans le cobalt déposé. Répétons que cette influence de $H_2PO_2^-$ parait à première vue incompréhensible dans un dépôt par électrolyse.

Il nous a donc semblé important d'étudier tout spécialement le mécanisme de réduction cathodique de solution aqueuse contenant de l'hypophosphite.

II - METHODES ET APPAREILLAGES

II - 1 Rappel sur les méthodes d'analyses électrochimiques utilisées

Pour éviter de réutiliser les méthodes globales d'analyse employées pour cette étude par les différents auteurs cités plus haut, nous avons utilisé des méthodes permettant de séparer les étapes du dépôt.

II - 1.1. Chronopotentiométrie

Nous avons d'abord utilisé la chronopotentiométrie, c'est-à-dire la courbe d'évolution de la tension de l'électrode étudiée en fonction du temps.

L'électrolyse est faite sans agitation à intensité constante. Ainsi, on suppose que l'espèce électroactive en concentration X dans l'électrolyte, arrive à l'électrode uniquement par diffusion.

La méthode est aussi quantitative. La racine carrée du temps de transition (τ) obtenue, est proportionnelle à la concentration globale X_o, et obéit à la loi :

$$2i\ \tau^{1/2} = nF\ (\pi D)^{1/2}\ |X|_o$$

avec :

i : densité de courant imposée.
n : nombre d'électrons de l'espèce électroactive.
F : Faraday (96 500 coulombs).
D : coefficient de diffusion de l'espèce X.
$|X|_o$: concentration de l'espèce X globale avant dépôt.

Lorsque deux espèces X_1 et X_2 peuvent réagir de manière consécutive, les deux temps τ_1 et τ_2 obéissent à la loi :

$$(\tau_1 + \tau_2)^{1/2} - (\tau_1)^{1/2} = \frac{nF\ (\pi D_2)^{1/2} (X_2)_o}{2i}$$

Cette méthode nous permet de séparer les étapes d'un mécanisme global. Elle permet aussi de déterminer si une espèce en solution est ou non électroactive[55, 56, 57, 58].

II - 1.2. Chronoampérométrie à variation linéaire de tension (voltammétrie linéaire)

En tête de ce paragraphe, nous avons donné le nom de la méthode qui correspond à la nomenclature des diverses méthodes électrochimiques. Nous nous contenterons par la suite du nom courant de voltammétrie linéaire.

Rappelons brièvement, le but de la chronoampérométrie simple. Cette méthode consiste à imposer un potentiel à une électrode, et à étudier la densité de courant au cours du temps, lors des variations de concentrations d'espèces électroactives dûes à un transfert électrochimique. Les courbes $i = f(t)$ ne sont pas utilisables dans ce cas (fig. 2).

Il n'en est pas de même lorsque l'on fait varier linéairement ou en dent de scie le potentiel imposé comme c'est le cas pour la chronoampérométrie linéaire et cyclique (fig. 3). Les courbes i (t) ou i (v) obtenues font l'objet d'un grand nombre d'application tant chimiques, qu'analytiques ou électrochimiques.

Nous avons utilisé uniquement la chronoampérométrie linéaire (C.A.L.). En C.A.L. le potentiel imposé est de la forme $E = E_i + vt$ où :

E_i = potentiel de départ

v = vitesse de balayage

Les courbes i (t) (fig. 4) présentent un pic dont le potentiel est caractéristique du processus étudié.

Nous n'entrerons pas plus dans le détail du calcul théorique. Il suffit de savoir que de nombreuses études du traitement mathématique de ces courbes ont été faites. Notre but étant de nous contenter d'utiliser cette méthode du seul point de vue qualitatif, l'interprétation analytique des courbes est laissée de côté[36, 37, 38].

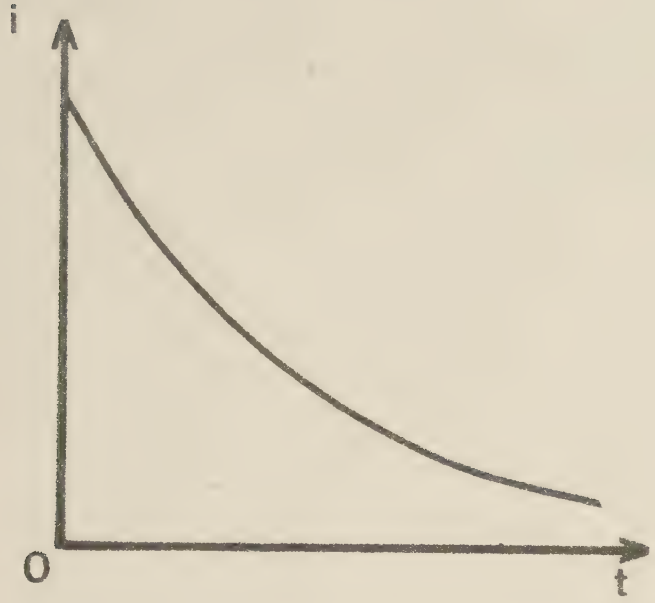
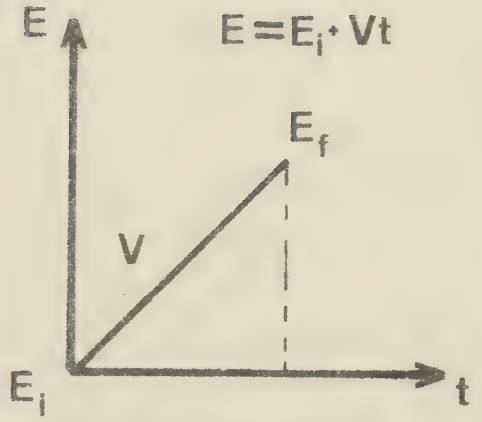
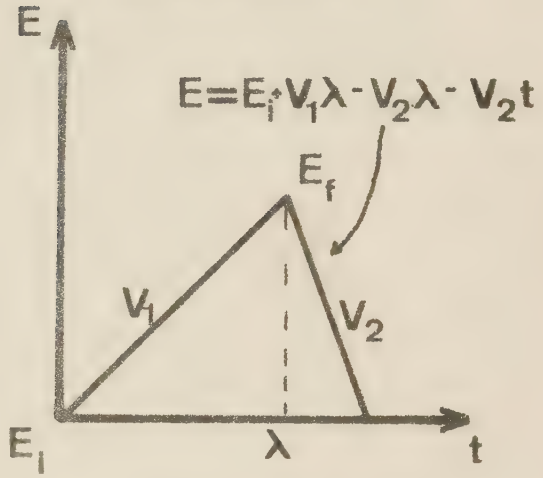


FIGURE 2

Courbe i=f(t) sans agitation

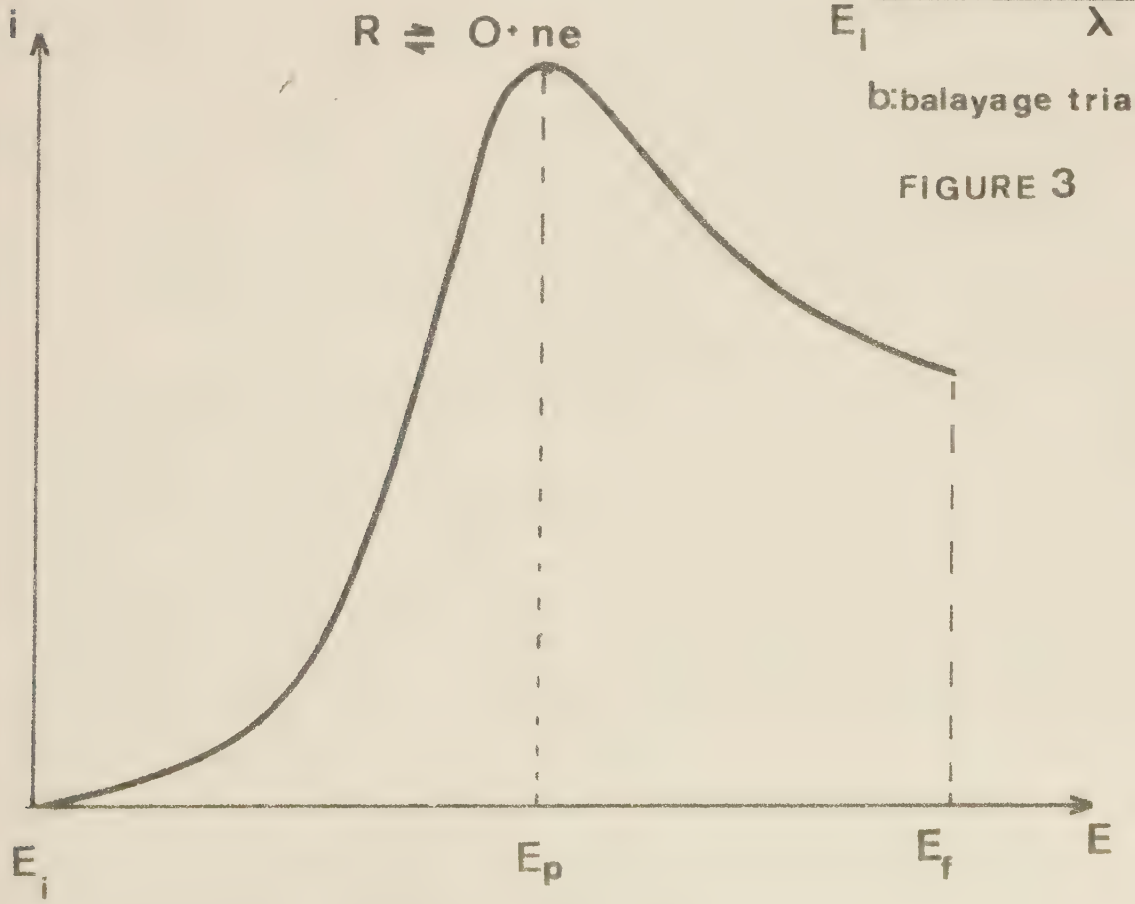


a:balayage simple



b:balayage triangulaire

FIGURE 3



Courbe i=f(E) en Voltammetrie Linéaire

FIGURE 4

II - 1.3. Coulométrie

Nous avons fait des dépôts sur des lames à partir de bains concentrés. Pour cela, nous avons utilisé la coulométrie.

C'est une méthode classique, remarquable par le coulométre à haute performance réalisé au sein du laboratoire. Nous mesurons à travers une résistance étalon une différence de potentiel proportionnelle à l'intensité du dépôt. Cette intensité est comptabilisée par le coulométre, et ce dernier est préréglé de manière à ce que l'on dépose une épaisseur donnée.

II - 2 Autres moyens d'analyses mis en oeuvre

II - 2.1. Analyses magnétiques

Nous disposions d'un hystériscope dont le schéma de principe se trouve en annexe (fig. A-10). Deux cellules différentes nous permettent d'effectuer des tests. Une cellule pour "test point", c'est à dire pour analyser l'échantillon magnétique sur une surface approximative de 1 cm^2 (photo 5-a).
Une cellule pour "test lame", où le champ inducteur est produit par une bobine beaucoup plus importante (photo 6), et où les propriétés de l'ensemble de la masse magnétique déposées sur la lame sont analysées (photo 5-b).

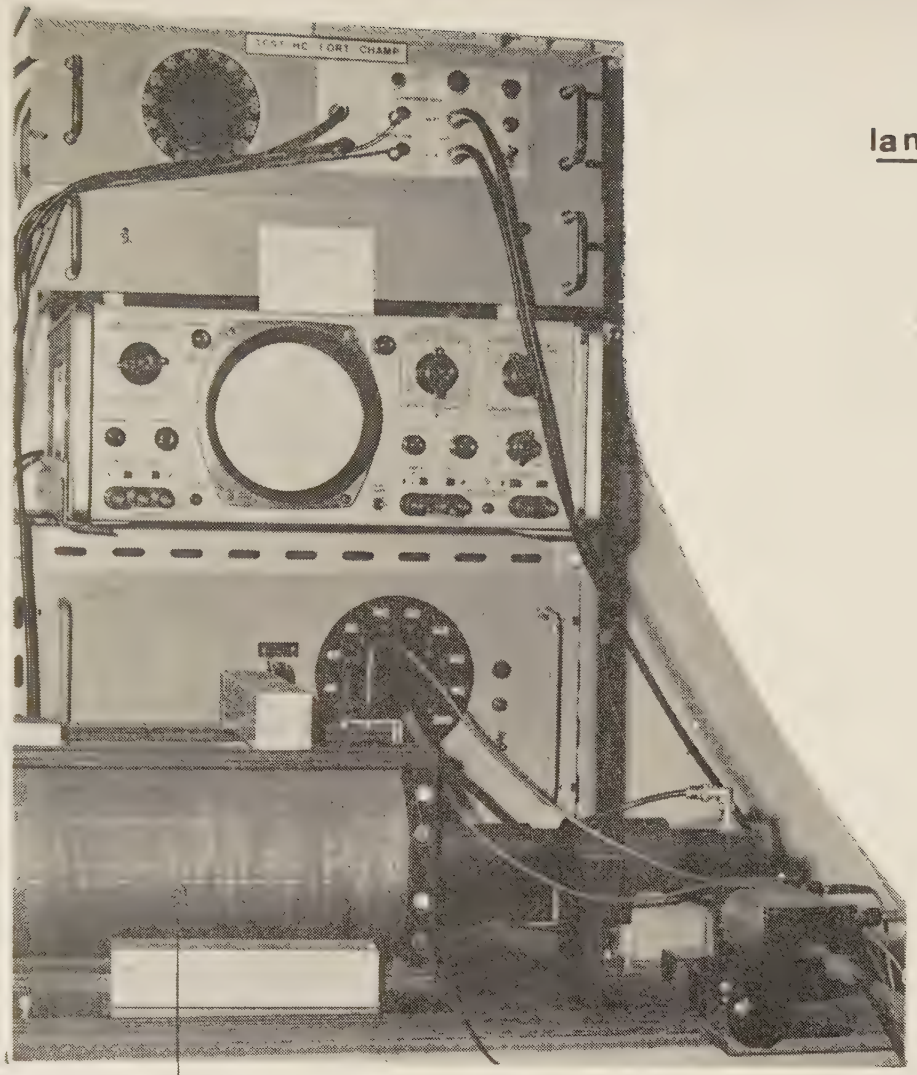
Le schéma et les explications plus techniques de l'appareillage sont donnés en annexe II.

II - 2.2. Absorption atomique

La méthode est bien connue. Rappelons que son avantage est sa très grande précision. Sa spécifité très grande nous a permis de vérifier les épaisseurs de cobalt déposées. Cependant, on n'a pu analyser le phosphore car il n'existe pas de lampe pour ce corps.

Les couches de Co-P sont dissoutes par de l'acide nitrique concentrée en quantité telle, que la quantité soluté plus rinçage, n'excède pas 25 cc.

Sur la première aliquote on analyse le cobalt par absorption atomique classique. Le reste sert pour les essais d'analyse du phosphore.



Solénoïde de l'hystérésiscope à lame mince

PHOTO 6

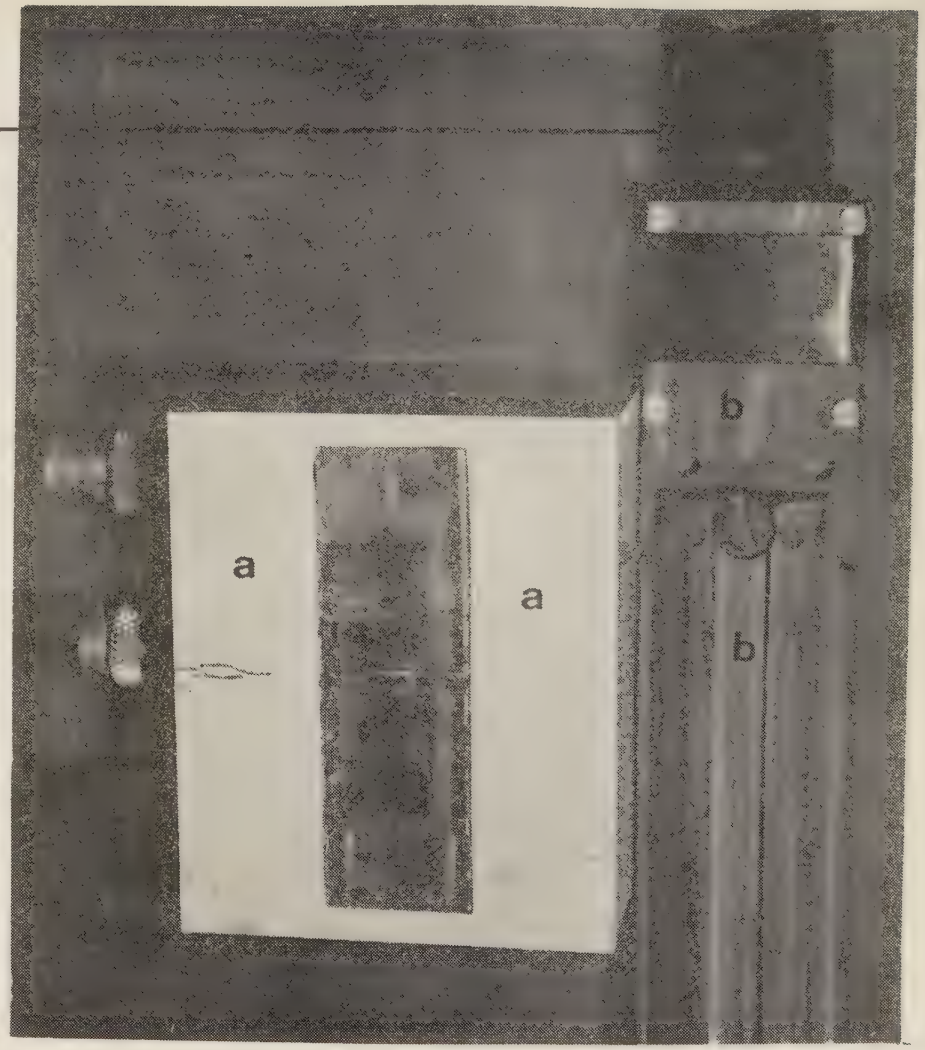


PHOTO 5

a: Porte-échantillon du ``test-point´´

b: porte lame de verre

II - 2.3. Sonde de Castaing et sonde ionique

L'avantage de la sonde de Castaing est la finesse du faisceau électronique qui permet une analyse grain par grain. Cependant, la pénétration du faisceau s'est avéré très supérieure à l'épaisseur de nos couches qui n'excédait jamais 2000 Å. Aussi l'analyse fut difficile étant donné la masse très faible de phosphore qui se volatilisait relativement au cobalt, à l'or, au chrome et même, à la silice.

Nous ne parlerons de la sonde ionique que pour indiquer que nous avons pensé à son utilisation. Cependant, il nous a été demandé un échantillon massif de Co-P dont la teneur n'excédait pas 5 % en phosphore et avec le pourcentage du phosphore connu mieux qu'à 0,5 %. Nous avons préféré, devant la difficulté d'obtenir un tel échantillon, nous contenter d'utiliser une méthode colorimétrique bien améliorée qui a donné d'excellents résultats.

II - 2.4. Essais de mesure de dégagement gazeux

Nous avons essayé de mettre en évidence un éventuel produit gazeux du vieillissement des hypophosphites.

Pour cela, nous avons scellé à la pression atmosphérique d'air d'une part, d'azote d'autre part, 10 cc de solution normale de NaH_2PO_2. Le tube A étant scellé, si un dégagement gazeux décelable se produit, nous aurons la pression B qui augmente et une différence de niveau entre le tube et la tige graduée nous indiquera la surpression existente. Les résultats ont été négatifs. Nous verrons plus loin que cela n'est peut-être pas significatif d'une absence totale de dégagement gazeux[62].

II - 2.5. Rayons X

Nous ne nous sommes pas attardés sur ces moyens d'investigation déjà étudiés par RANDET. En effet, les pics d'identification du Co masquaient complétement ceux du phosphore et les analyses de pourcentage de phosphore étaient d'une trop grande imprécision pour être interprétées. Cependant, cette méthode a permis d'identifier la présence de phosphore dans le dépôt.

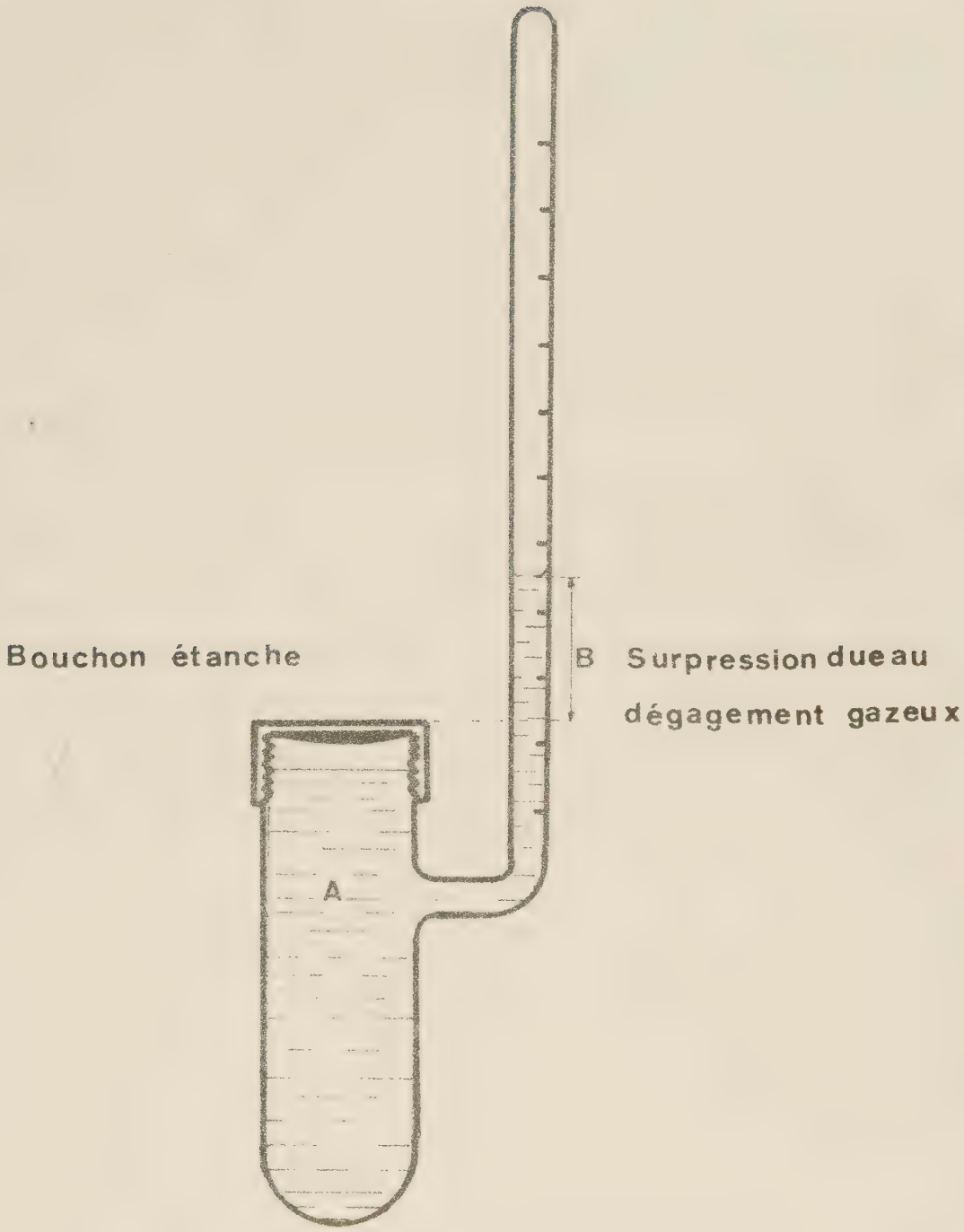


FIGURE 7

TUBE A DEGAGEMENT

II - 2.6. Colorimétrie

C'est la méthode qui nous a donné la plus grande précision sur les concentrations en phosphore dans les alliages Co-P. Mise au point dans le L.A.R.E.C., elle nous permet une approximation meilleure que 0,2 %.

Elle est basée sur la coloration bleue dûe à la réduction du phosphomolybdate. Sur une aliquote obtenue par dissolution nitrique, on oxyde le phosphore par l'acide phosphorique. On a chauffé pour cela jusqu'à obtention des fumées blanches perchloriques. Par addition de molybdate d'ammonium on complexe ainsi le phosphomolybdate.

On procède alors, à l'extraction du complexe par l'alcool isobutylique. Après séparation de la phase aqueuse, on réduit le complexe par un mélange de chlorure stanneux et d'hydroquinone, ce dernier agissant comme réducteur. Cette extraction a permis d'obtenir une solution plus concentrée en phosphore. Elle posséde la couleur bleue classique du "bleu de molybdène". On dose alors au colorimétre. Il faut se placer près de la longueur d'onde d'absorbtion du "bleu de molybdène" c'est à dire 725 mμ en milieu alcoolique.

II - 2.7. Mesure d'épaisseur

Il s'agit de méthodes non destructives. En effet, l'analyse chimique, si elle permet de connaître la quantité de cobalt, donc l'épaisseur déposée, exige la dissolution du dépôt. C'est pourquoi, nous avons utilisé un appareillage de précision, qui mesure les marches à la surface des dépôts avec une précision meilleure que 30 Å.

Les appareils sont au nombre de deux : le "Tally-Surf" et le "Tally-Step".

Le "Tally-Surf" est de conception plus simple et plus ancienne. Une pointe parcourt l'échantillon. L'épaisseur est mesurée par un déplacement vertical de la pointe. La référence est le "sabot" ou surface de planéité parfaite.

Dans le "Tally-Step" la précision peut atteindre 20 Å. Le déplacement vertical du stylet quand il rencontre une marche produit une variation d'impédance dans deux bobines placées de part et d'autre de la tête du stylet. Cette variation est traduite en un signal électrique enregistré sur un papier dont le déplacement est proportionnel à la distance parcourue.

II - 3 Description du montage électrique

II - 3.1. Alimentation

Potentiostat

Il est du type PRT 20-2Z, TACUSSEL. On peut maintenir l'électrode de travail à un potentiel affichable. Ce modèle permet de franchir le potentiel zéro au cours de l'expérience sans aucun problème.

Générateurs de signaux triangulaires (GSTP 3)

Nous utilisons ce générateur comme pilote du potentiostat. Ce générateur peut produire des signaux linéaires, triangulaires, rectangulaires, symétriques ou dissymétriques. Il est utilisé ici uniquement en triangulaire dissymétrique, car nous faisons de la voltammétrie linéaire seulement.

Alimentation de puissance

Pour alimenter la cuve d'électrolyse, lorsque l'on effectue des dépôts à partir de solutions concentrées, nous avons dû utiliser une alimentation qui fournit une puissance électrique assez importante. C'est une alimentation stabilisée L.T.I. du type AL19 qui peut supporter jusqu'à 5A sous 60 V. Elle est munie d'un disjoncteur qui permet de l'utiliser comme alimentation à intensité constante.

II - 3.2. Contrôles et mesures (fig. 8)

Synchronisation

On synchronise le déclenchement de l'enregistreur et le passage du courant dans la cellule d'électrolyse par le basculement d'une série de relais qui permettent de faire débiter le potentiostat dans les résistances appropriées, lorsque l'on est en position attente.

Boîte attente - travail

En dehors de la synchronisation, ce tiroir contient diverses commutations, qui permettent de travailler soit :

- à intensité constante,
- à potentiel constant,

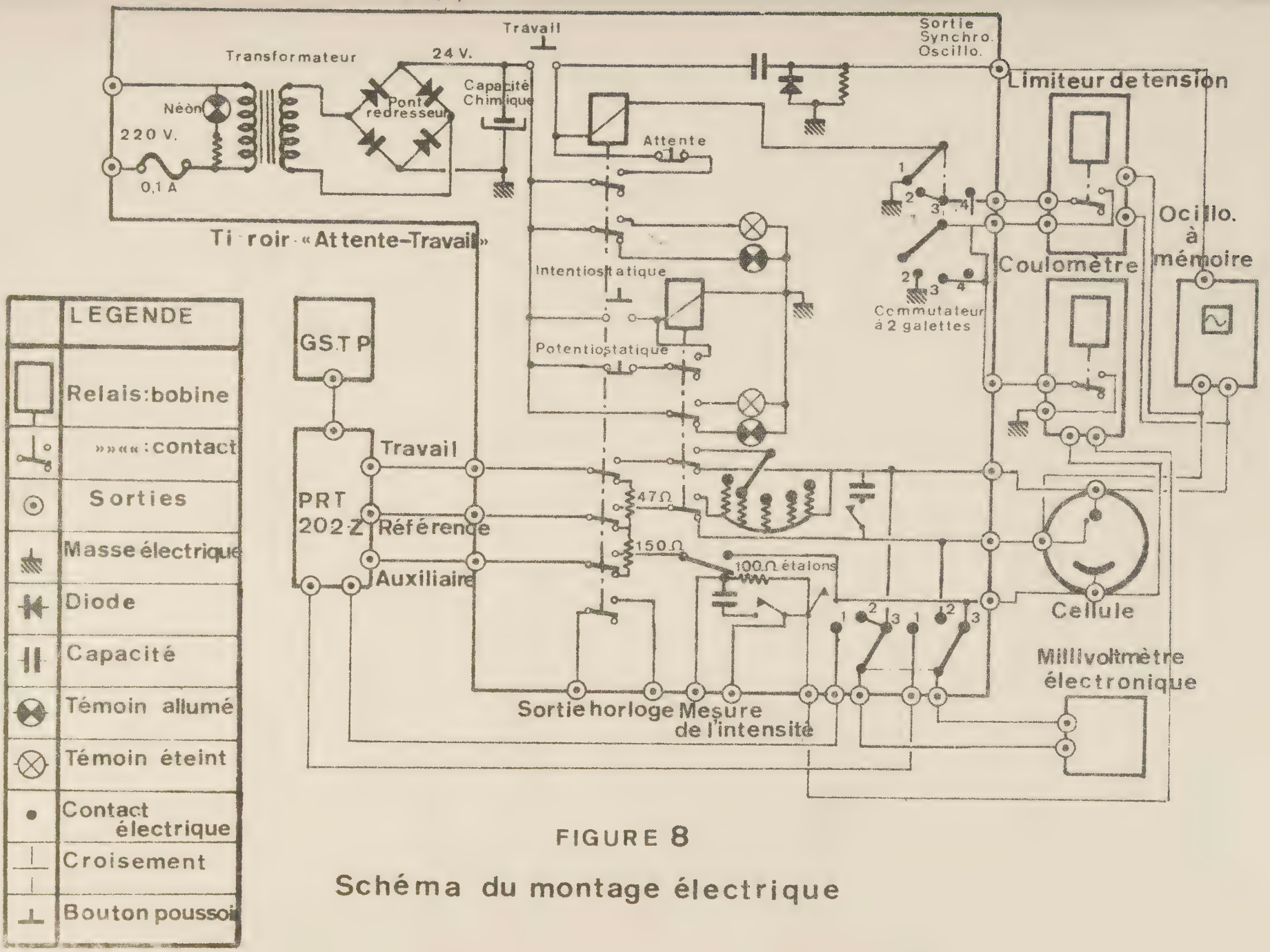


FIGURE 8

Schéma du montage électrique

- en coulométrie,
- enregistrement de l'intensité et du potentiel de l'électrode de travail,
- à potentiel de fin d'électrolyse présélectionné.

Enregistreurs

Oscillographe à mémoire Tektronix type 564, avec un tiroir base de temps et un tiroir différentiel (type 2 AG3) ou deux tiroirs différentiels.

Coulomètre à présélection

Monté par Monsieur FOURNIER, cet appareil à haute performance possède une gamme d'échelle étendue et d'une grande précision. Par l'intermédiaire d'un relais on peut ainsi faire passer un nombre de coulombs pré-affichés dans une cellule d'électrolyse. Les performances de cet appareil sont intéressantes puisqu'elles permettent de mesurer des quantités d'électricité allant de 10 µ coulombs à 10^7 coulombs. On peut disposer de 5 chiffres significatifs de 1 millicoulomb à 10^7 coulombs.

Mesure des tensions d'électrode

Une commutation permet de mesurer sur le millivoltmètre électronique Tacussel les différences de potentiel suivantes :

- sortie travail - sortie référence du potentiostat,
- travail - auxiliaire dans la cellule,
- travail - référence dans la cellule.

Contrôle du pH

Il est contrôlé par un pH mètre Metrohm classique. Nous utilisons l'échelle la plus dilatée. Cependant, il est difficile d'obtenir une précision meilleure que 4/100 d'unité pH. Ce contrôle est pourtant essentiel car la concentration en H^+ a une très grande incidence sur les temps de transition et sur les caractéristiques cristallines et magnétiques des dépôts.

Nous avons reçu des électrodes spéciales à forte concentration en sel, avec lesquelles la dérive du pH, en solution concentrée, était très faible. Réalisées en verre "haute solidité" donc presque incassables, elles sont du type TBU.HS de Tacussel, l'adaptation d'impédance au Metrohm se fait sans problème.

Limiteur de tension

Au cours des travaux nous avons vu qu'il serait intéressant de pouvoir, lors d'une électrolyse ou d'une coulométrie, couper le courant dans la cellule lorsque le potentiel de l'électrode de travail atteint une valeur donnée. Cela permet, par exemple, lors de décharges successives, d'éviter la transformation de l'électrode. C'est ce qui se passerait inmanquablement, par exemple, si on ne coupait pas le courant lors d'une co-décharge H^+ + Co^{2+} sur Or.

Nous avons ainsi réalisé un appareillage original, simple et peu coûteux (pouvant faire éventuellement l'objet d'un brevet). Le principe en est simple (fig. 9) : à l'aide d'un amplificateur l'appareil compare à chaque instant le potentiel affiché et le potentiel à mesurer. Lorsque la différence entre les deux est inférieure à 5 mV, un relais bascule, ce qui permet de couper ou d'inverser le courant dans la cellule.

L'appareil peut travailler sous courant anodique ou cathodique. La gamme d'utilisation est de + 2 volts à - 2 volts.

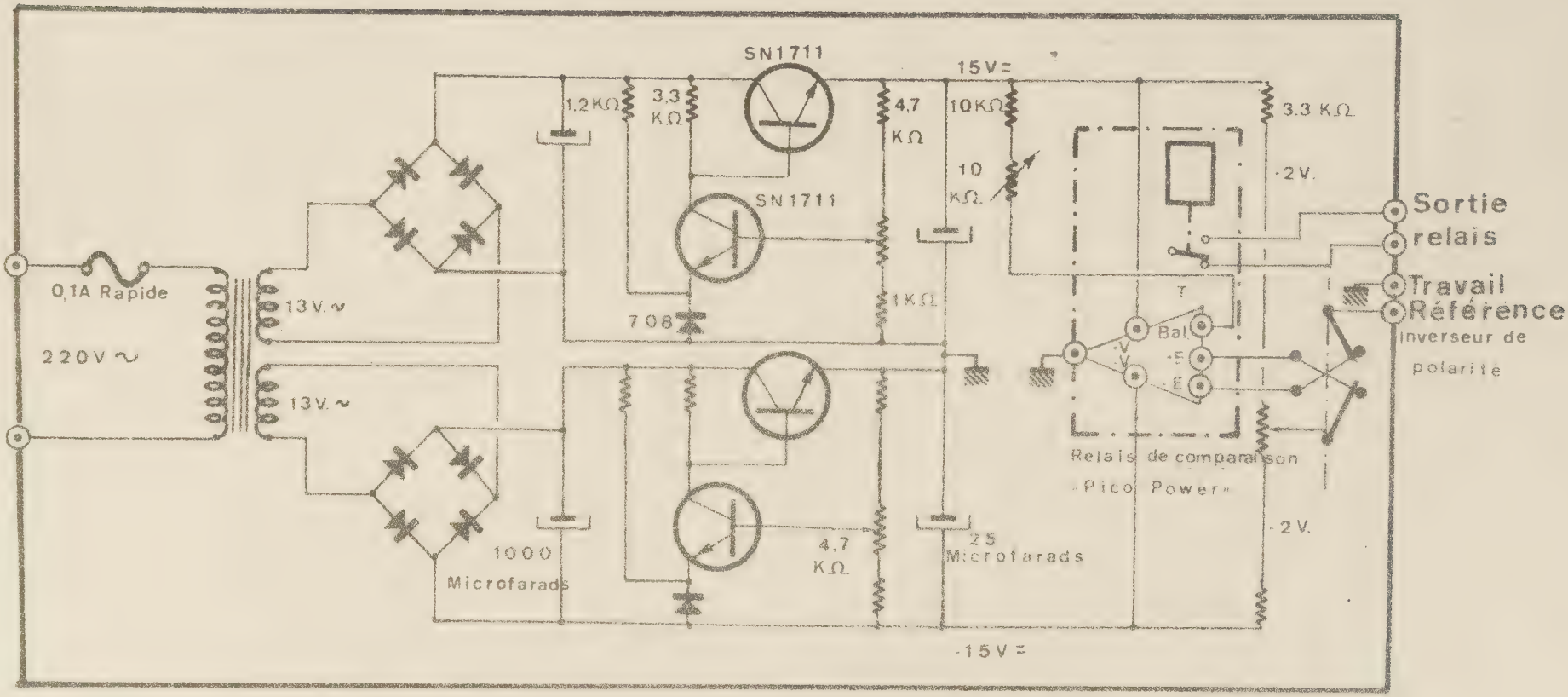


FIGURE 9

Schéma du limiteur de tension

II - 4 Ensemble d'électrolyse

II - 4.1. Préparation des électrolytes

Le mode d'utilisation de nos solutions nous a longtemps amené à obtenir des résultats irréproductibles. C'est lorsque nous avons pu en déterminer la cause que nous avons commencé à avoir une idée du mécanisme électrochimique cherché.

II - 4.1.1. Cas des solutions diluées

Solution concentrée d'hypophosphite

Pour être sûr d'avoir des expériences reproductibles, nous avions préparés de grosses quantités de $H_2PO_2^-$. Or, c'est par hasard que nous nous sommes aperçus que les solutions fraîches d'hypophosphite avaient un comportement électrochimique totalement différent des solutions d'hypophosphite préparées depuis un certain temps.

Cette constatation nous a fait penser que le produit chimique résultant du vieillissement des solutions avait un rôle dans le cobaltage électrochimique. Pour la suite nous avons donc travaillé avec deux bains différents :

- les solutions vieilles d'hypophosphite,
- les solutions d'hypophosphite préparées juste avant l'expérience.

Il s'agit dans les deux cas de la solution concentrée de départ qui n'a pas encore subie d'électrolyse. Nous avons préparé des solutions normales dans les deux cas. On les ajoute cm^3 par cm^3 dans le bain à étudier, ce qui nous permet d'avoir des solutions à $4\ 10^{-3}M$, $8\ 10^{-3}M$....etc.

Solution concentrée de cobalt

Nous avons préparé des solutions normales de $CoCl_2\ 6H_2O$. On prélevait un ou plusieurs cm^3 de cette solution concentrée qui, diluée dans les 250 cm^3 d'électrolyte support donnait les concentrations :
$4\ 10^{-3}M$, $8\ 10^{-3}M$, ...etc.

Electrolyte support

Nous avons utilisé des bains contenant un électrolyte support (NaCl ou Na_2SO_4) en beaucoup plus forte concentration (N ou 2N) que les espèces électroactives à étudier (H^+, Co^{2+}, $H_2PO_2^-$).

Ainsi on a toujours :

$|H^+| < 10^{-2}M$; $|Co^{2+}| < 6\ 10^{-2}M$; $|H_2PO_2^-| < 6\ 10^{-2}M$

et $\dfrac{|NaCl|}{|Na_2SO_4|} > M$

En fait, nous avons toujours utilisé uniquement du NaCl.

En effet, l'essentiel du travail portant sur l'action de $H_2PO_2^-$, nous pouvons remarquer que la pK de H_3PO_2 (1,98) est très proche de celui de HSO_4^- (1,92). Aussi, quand nous avons utilisé Na_2SO_4 nous avons été gênés par l'effet tampon de l'ion HSO_4^-.

Choix du pH de travail

La littérature nous a montré que l'on travaillait en général à pH 3 ou 4. Nous avons choisi deux pH qui encadraient les conditions de dépôt industriel.

pH 2 à 2,2

Que ce soit sur platine ou sur cobalt, le temps de transition et le pic de réduction de l'ion H^+ sont bien marquéset on peut parfaitement séparer de cette première réaction celles dûes à la présence des autres ions (Co^{2+} par exemple).

pH 5

Nous n'avons théoriquement plus de temps de transition ni de pic visible pour la décharge de l'ion H^+. Aussi, les effets de l'ion $H_2PO_2^-$ seul peuvent être éventuellement décelés. Cette zone de pH nous a surtout été utile pour déterminer l'influence éventuelle de la décharge de l'ion H^+ sur les réactions postérieures.

II - 4.1.2. Dépôt à partir de solutions concentrées

Solution avec hypophosphite

Il s'agit de la solution étudiée au laboratoire par RANDET et MAGNET[29]. Celle-ci, rappelons le, contient (solution I) :

$CoCl_2 - 6\ H_2O$: 0,84 M

$NaH_2PO_2 - H_2O$: 0,026 M

$NH_4\ Cl$: 1,9 M

On ajuste le pH à 4 avec NaOH. Le bain est maintenu à 28°C.

Pour pouvoir comparer les dépôts faits à partir d'une telle solution avec les autres, nous avons dilué légèrement cette solution (solution II) :

solution I : 250 cc

H_2O : 50 cc

Solution avec phosphite et phosphate

On remplace l'hypophosphite par des quantités variables de phosphites et de phosphates.

Nous avons utilisé le phosphite monosodique et le phosphate disodique qui sont les plus courants dans le commerce.

Solution acétique

Afin de tamponner à pH 4 - 4,5 nous avons préparé la solution III :

solution I : 250 cc

tampon acétique normal : 50 cc

Le tampon acétique normal contient 1 mole d'acide acétique et 1 mole d'acétate de sodium par litre.

II - 4.2. Electrodes et cellules

II - 4.2.1. Solutions diluées

La cellule

C'est un simple becher calorifugé de 400 ml. Le porte-électrode que nous avons réalisé permet de maintenir en place les diverses électrodes ainsi que deux tubes permettant l'addition de NaOH et de HCl.

Electrode de travail ou électrode contrôlée

Nous avons travaillé avec deux cathodes différentes : le platine et le cobalt.

- Le platine est une électrode commode qui permet d'observer des transitions presque parfaites pour l'hydrogène.

- Le cobalt possède le double avantage de ne pas changer de nature lorsqu'on y dépose du cobalt. Mais il permet aussi d'étudier l'influence du substrat réel (c'est à dire le cobalt même) sur le comportement cathodique de $H_2PO_2^-$.

Les électrodes sont des disques de 0,5 cm^2 de surface exactement sauf pour le cobalt . Pour ce dernier nous n'avons pu trouver, pour des puretés de 99,99 %, que des barreaux de 5 mm de diamètre. Ces électrodes sont enrobées, avec leur connexion, de résine Acrest insoluble en milieu alcalin et en milieu acide.

Electrode auxiliaire

C'est une plaque en platine de 12 cm^2 de surface.

Electrode de référence

C'est une électrode au Calomel saturé de KCl.

Polissage des électrodes

Le traitement le plus rapide et le plus reproductible est obtenu en finissant la surface par un polissage au papier qui a la granulométrie la plus fine (papier 600).

II - 4.2.2. Solutions concentrées

La cellule

Nous avons utilisé pour ces expériences une des cuves mise au point dans le laboratoire et décrite complétement par VALIGNAT[39] (fig. 10).

Notons seulement que dans les enceintes A et B circule de l'eau chauffée par un ultrathermostat Colora.

Les avantages d'une telle cuve sont nombreux, en particulier :

- un maintien en température extrêmement précis une fois l'équilibre thermique réalisé,
- l'existence d'un "tunnel" qui délimite parfaitement la surface de dépôt, évite donc les ennuis inhérents à la formation du ménisque, et assure une répartition uniforme du courant sur l'échantillon en canalisant les lignes de courant.

Electrode de travail

Au moyen d'un système de ressort, on assure une pression uniforme d'une lame mince de "verre-chrome-or" sur les parois du tunnel. C'est la couche d'or qui sert de cathode. La préparation des substrats est étudiée en annexe III.

Electrode auxiliaire

C'est une plaque de platine plongée dans un poreux contenant une solution identique à celle du dépôt.

Electrode de référence

Afin d'éviter une pollution de l'électrode par la solution concentrée, un siphon terminé par un capillaire prolongé jusqu'à 1 mm de la surface de dépôt, sert de pont entre le compartiment cathodique et le compartiment électrode de référence.

A	cellule
B	couvercle
1	electrolyse
2	mesure de tension
3	rinçage de l'electrode
a	azote
b	siphon
c	agitateur
d	thermomètre
e	circulation d'eau
f	e. de référence
g	auxiliaire
h	travail
i	tunnel
j	cale

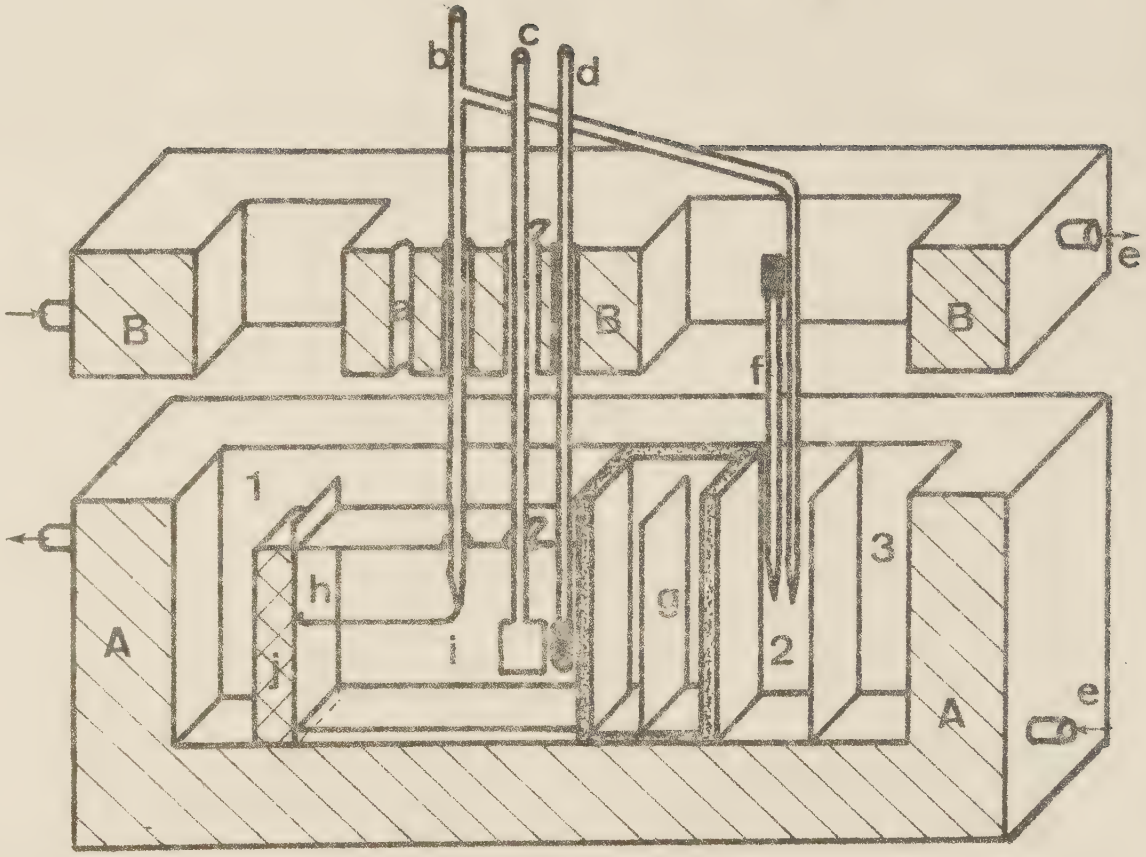


FIGURE 10

Dépots sur lame de "verre-chrome-or"

III - ETUDE DE LA REDUCTION CATHODIQUE DES IONS Co^{2+} ET DES ESPECES PHOSPHOREES

III - 1 Chronopotentiométrie

III - 1.1. Solutions ne contenant pas d'hypophosphite

Electrolyte

NaCl N ou 2N additionné de HCl N pour obtenir pH 2. On ajoute ensuite $CoCl_2$ $6H_2O$ cm^3 par cm^3. Après chaque décharge on repolit l'électrode, si l'on veut se retrouver dans les mêmes conditions de potentiel à l'abandon.

III - 1.1.1. Cathode en platine

La figure 11 montre l'influence de la concentration en ions Co^{2+} sur la courbe e = f(t).
On distingue nettement deux transitions :

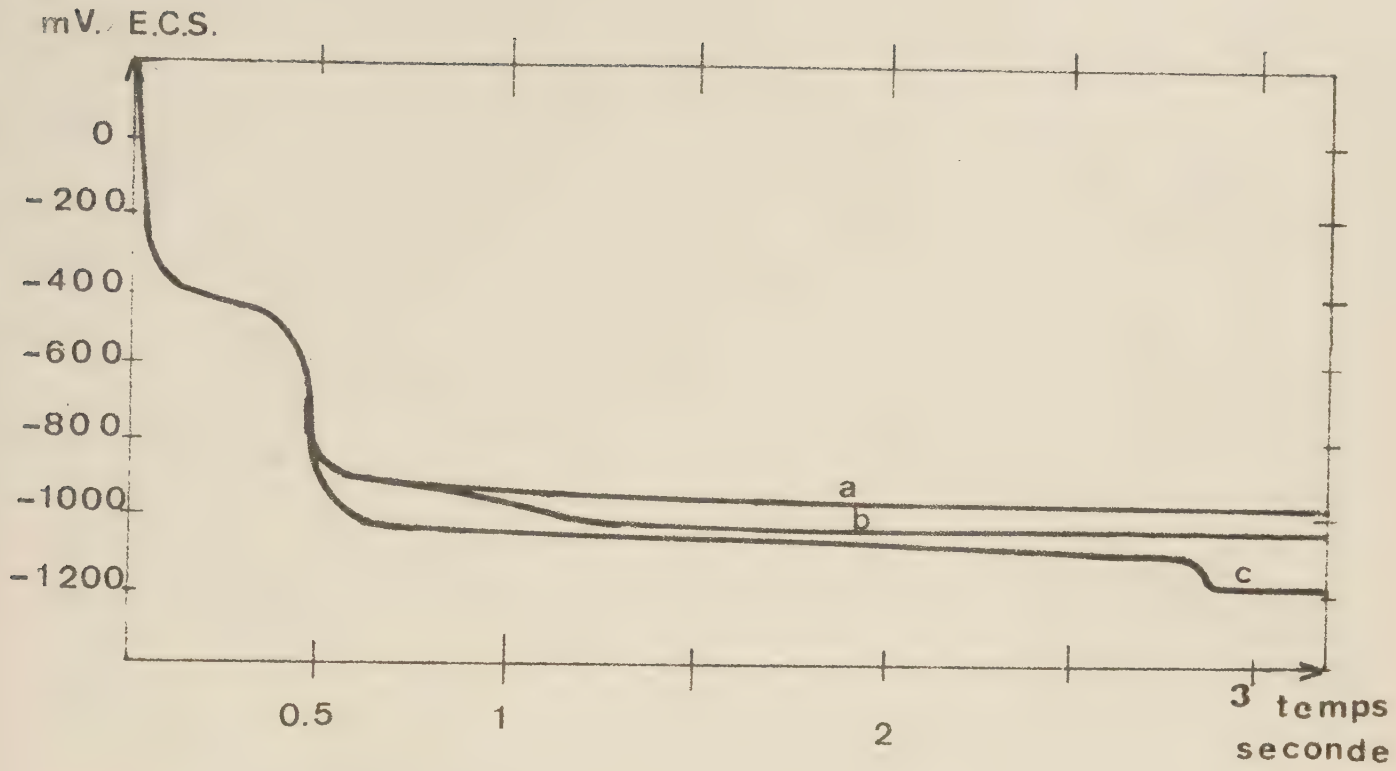
- la première (palier à - 500 mV E.C.S.) existe, qu'il y ait ou non des ions Co^{2+}. Elle correspond à la décharge de H^+, c'est à dire à une augmentation du pH interfacial [35],
- la deuxième transition (palier vers - 1050 mV E.C.S.) n'existe que lorsqu'il y a des ions Co^{2+} en solution.

Remarque : Si on ne prend pas soin de polir l'électrode après chaque électrolyse, ou si l'on met trop de cobalt en solution, on a une courbe de la même forme que sur la figure 12. On a transformé l'électrode de platine en électrode de cobalt.

III - 1.1.2. Cathode en cobalt (fig. 13)

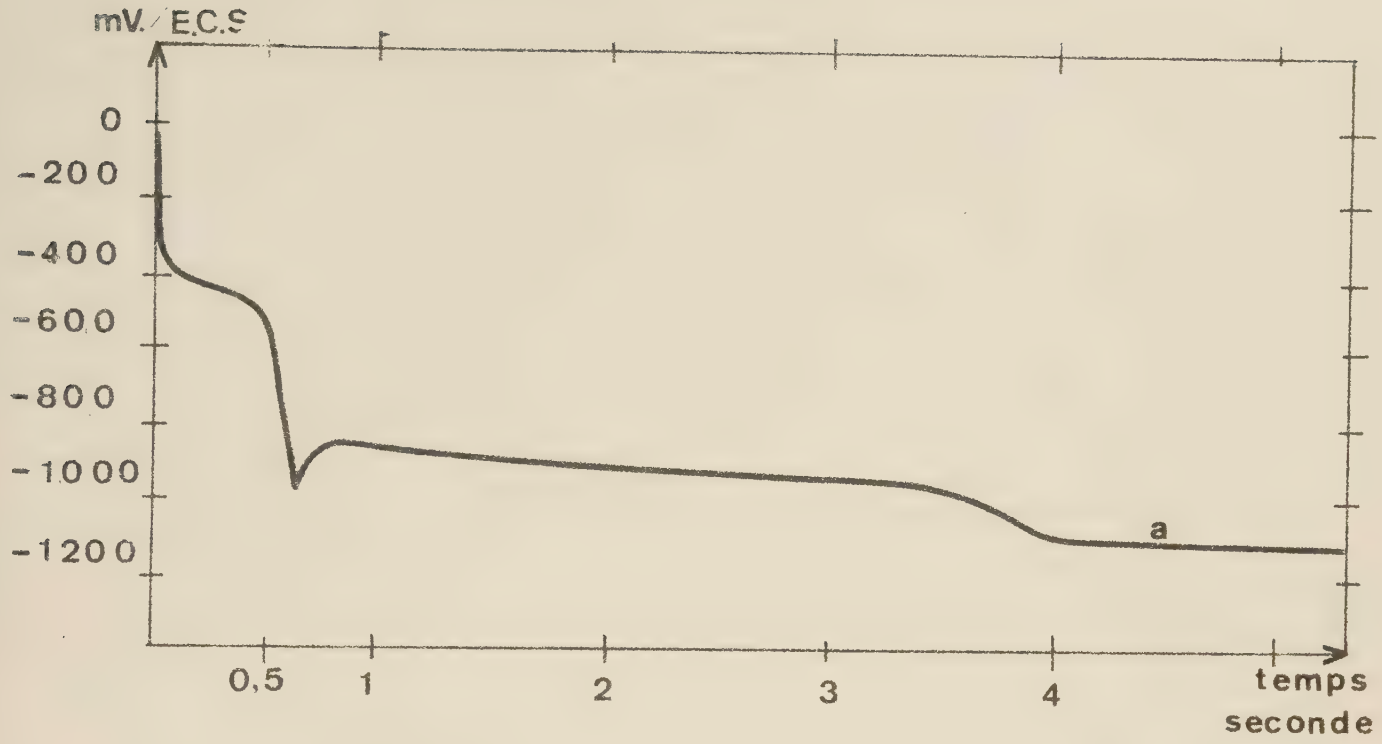
Solution sans ions Co^{2+}

On peut voir une transition assez bien marquée. La tension du palier est inférieure de 350 mV à celle que l'on a sur platine dans les mêmes conditions. Cette valeur varie d'ailleurs avec le traitement effectué sur l'électrode. Il faut faire un polissage énergique pour retrouver la valeur réelle de - 850 mV E.C.S..



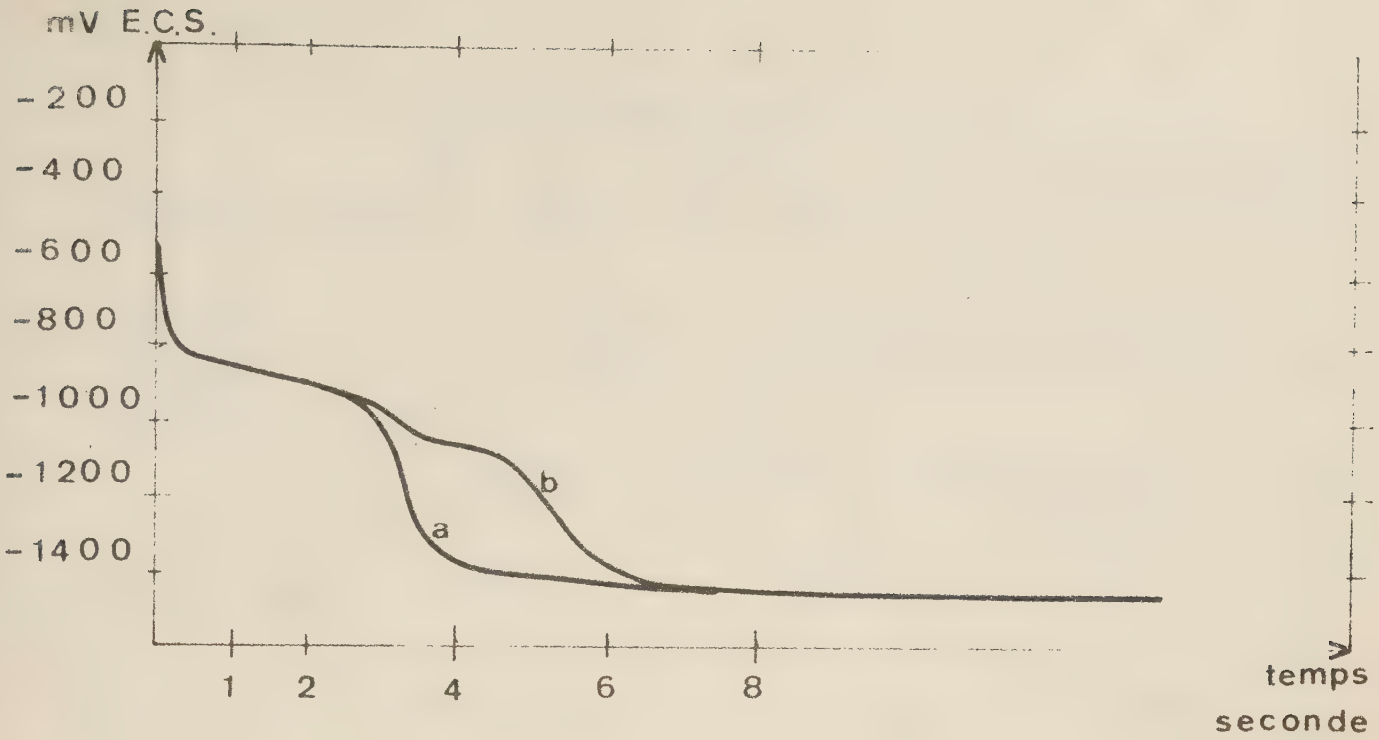
PARAMETRES		a	b	c
Cathode	nature	Pt	Pt	Pt
	surface cm^2	0.5	0.5	0.5
Concentration	$H_2PO_2^-$ 10^2	0	0	0
	Co^{++} 10^2	0	0.8	1.6
Support	NaCl	N	N	N
pH		2.2	2.2	2.2
Acidité potentielle cm^3 HCl N ajoutés (ou NaOH pour pH5)		2	2	2
Facteur de correction HCl (ou NaOH)		1.035	1.035	1.035
Densité de courant ma/cm^2		10	10	10

FIGURE 11: Courbe $e = f(t)$; décharge de Co^{++} sur Platine



PARAMETRES		a
Cathode	nature	Pt
	surface cm^2	0,5
Concentration	$H_2PO_2^-$ 10^2	0
	Co^{++} 10^2	2
Support	NaCl	N
pH		2,2
Acidité potentielle - cm^3 HCl N ajoutés (ou NaOH pour pH5)		2
Facteur de correction HCl (ou NaOH)		1,035
Densité de courant ma/cm^2		10

FIGURE 12: Dépot de Cobalt sur Platine



PARAMETRES		a	b
Cathode	nature	Co	Co
	surface cm^2	0,2	0,2
Concentration	$H_2PO_2^-$ 10^{-2}	0	0
	Co^{++} 10^{-2}	0	0,4
Support NaCl		N	N
pH		2	2
Acidité pctentielle cm^3 HCl N ajoutés (ou NaOH pour pH5)		3	3
Facteur de correction HCl (ou NaOH)		1,035	1,035
Densité de courant ma/cm^2		11,5	11,5

FIGURE 13: Courbe e = f(t) ; décharge de Co^{++} sur Cobalt

Solution en présence d'ions Co^{2+}

Comme avec le platine, il existe deux transitions qui sont cependant beaucoup moins différenciées que sur platine.

Remarques : Si on a maintenu à - 1 volt la cathode de cobalt dans un bain contenant de l'hypophosphite sans cobalt, on obtient deux paliers parfaitement distincts (fig. 14).

Les résultats concernant l'électrolyse de solution simple contenant du Co^{2+} sont semblables à ceux obtenus sur Ni^{2+} par Le GORREC[4]. Aussi nous nous sommes tout de suite intéressés à l'ion $H_2PO_2^-$.

III - 1.2. Solution contenant des ions hypophosphite (en l'absence d'ions Co^{2+})

Nous avons étudié l'influence de deux paramètres (nature de la cathode, vieillissement de la solution) dans deux zones de pH : 5 et 2.

III - 1.2.1. pH 5

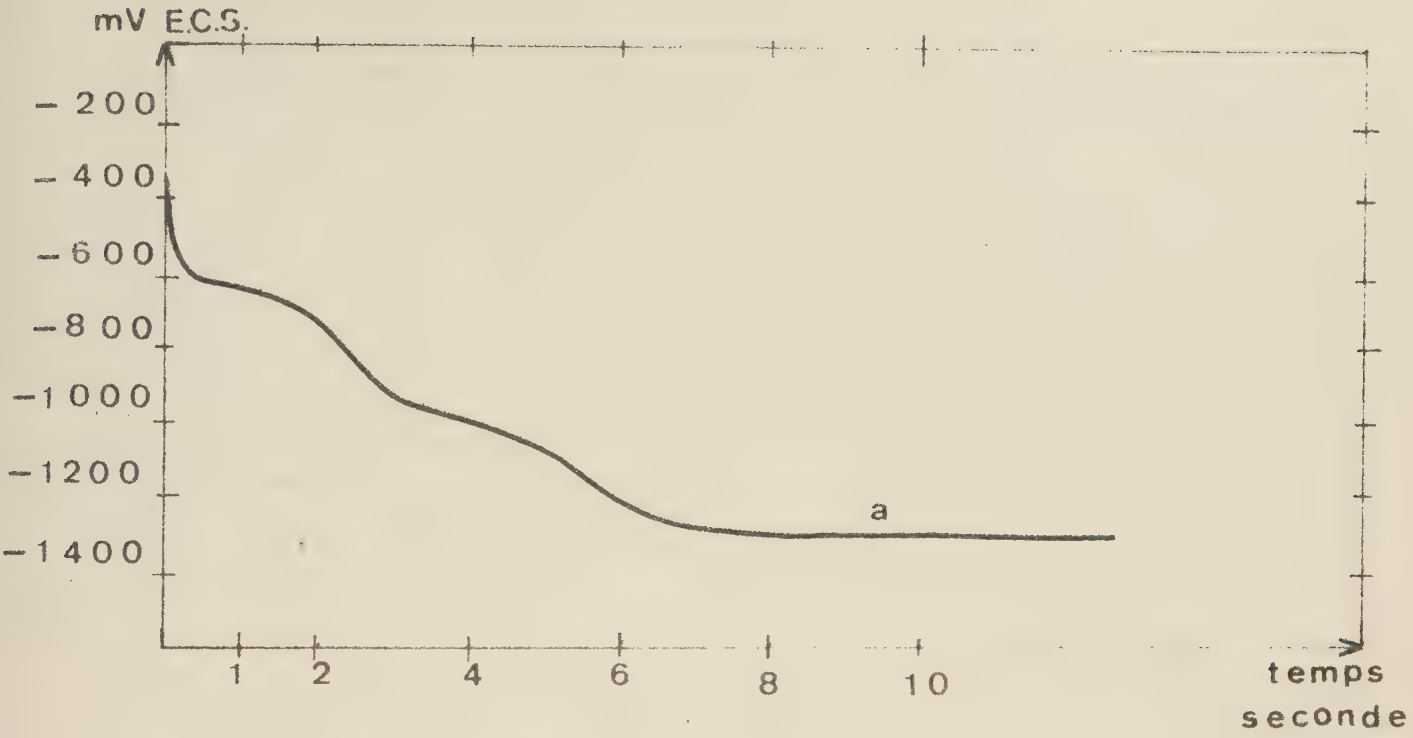
Electrode en platine (fig. 15)

La figure 15 montre la différence entre les comportements électrochimiques de solutions vieillies et de solutions fraîches. Avec une solution fraichement préparée on obtient la même courbe qu'avec une solution ajustée au même pH, mais ne contenant que l'électrolyte support.

Par contre, une solution vieillie donne, pour ce pH, un palier à - 750 mV E.C.S.. La durée de ce palier augmente avec la concentration en $H_2PO_2^-$.

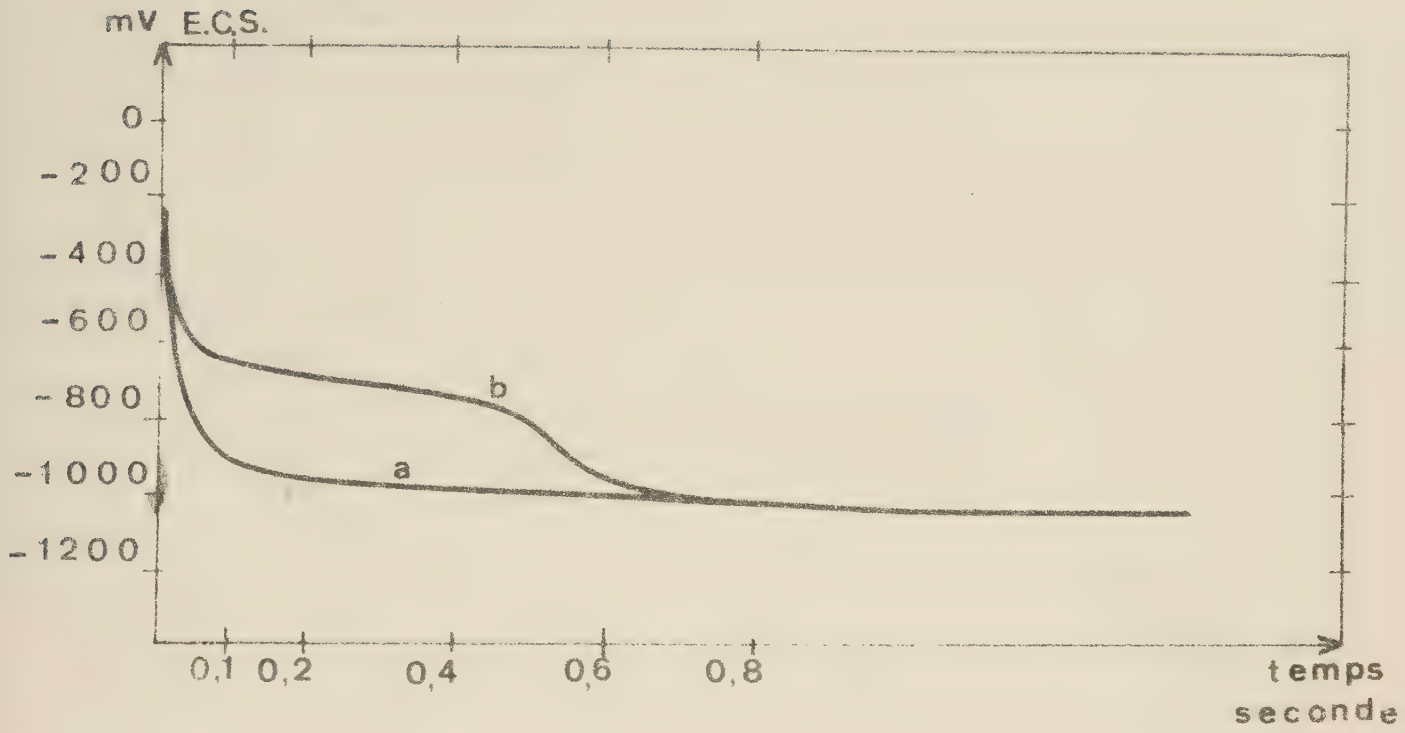
Electrode en cobalt (fig. 16)

Les phénomènes sont les mêmes que sur l'électrode de platine. Cependant, la fin de la transition est moins nette. On note une nette diminution du potentiel de palier final (- 1200 mV E.C.S.) à mesure que $|H_2PO_2^-|$ augmente, si l'on ne prend pas soin de polir l'électrode à chaque fois.



PARAMETRES		a
Cathode	nature	Co
	surface cm^2	0,2
Concentration	$H_2PO_2^-$ 10^{-2}	0
	Co^{++} 10^{-2}	0,4
Support	NaCl	N
pH		2,1
Acidité pctentielle cm^3 HCl N ajoutés (ou NaOH pour pH5)		2,5
Facteur de correction HCl (ou NaOH)		1,035
Densité de courant ma/cm^2		11,5

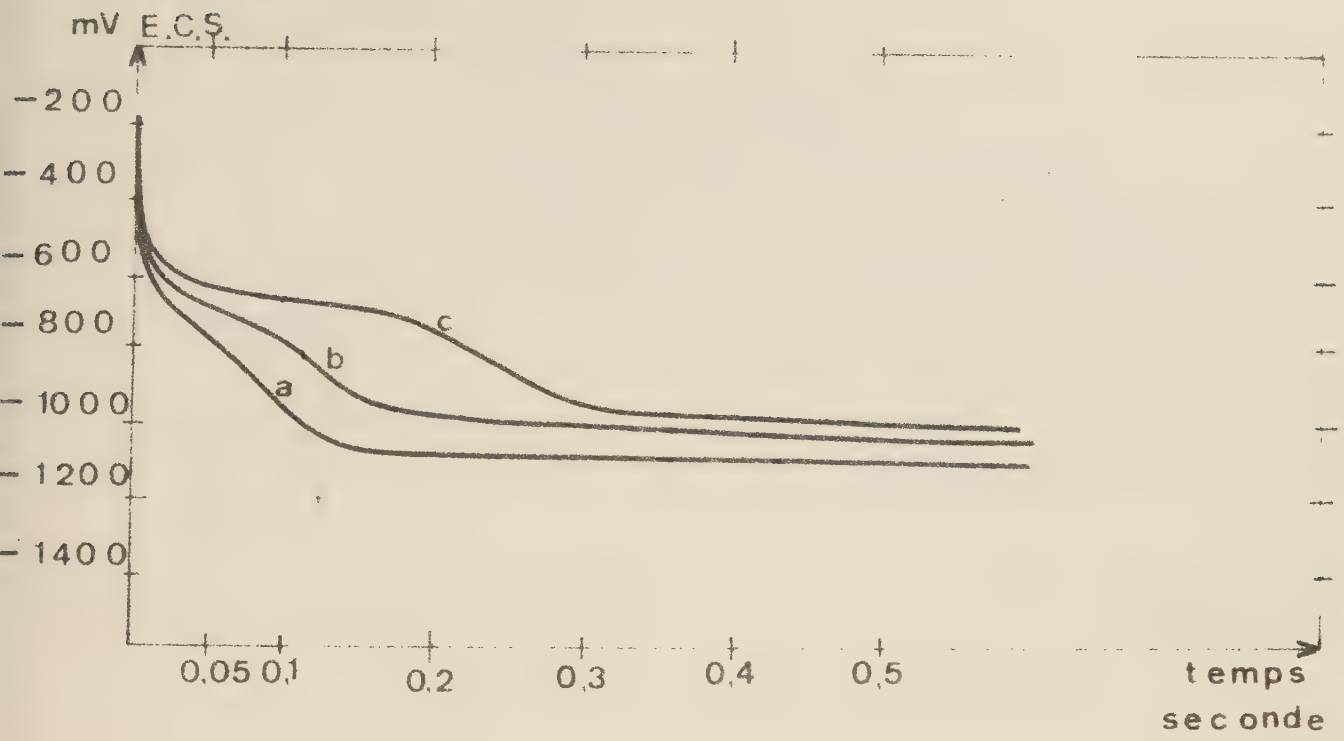
FIGURE 14: Décharge de Co^{++} sur Cobalt. Electrode maintenue dans $H_2PO_2^-$ vieillie, à −1 volt E.C.S.



PARAMETRES		a	b
Cathode	nature	Pt	Pt
	surface cm^2	0,5	0,5
Concentration	$H_2PO_2^-$ 10^{-2}	3,4 fraiche	3,4 vieillie
	Co^{++} 10^{-2}	0	0
Support	NaCl	2 N	2 N
pH		5.1	5.1
Acidité pctentielle cm^3 HCl N ajoutés (ou NaOH pour pH5)		0	0
Facteur de correction HCl (ou NaOH)		–	–
Densité de courant ma/cm^2		4	4

→ en fait, 18 cm^3 NaOH N 40

FIGURE 15: Courbe e = f(t) à pH 5, sur electrode en Platine.
Solutions de $H_2PO_2^-$ vieillie et fraiche.



PARAMETRES		a	b	c
Cathode	nature	Co	Co	Co
	surface	0,2	0,2	0,2
Concentration	$H_2PO_2^-$ 10	0,8	1,6	2,4
	Co^{++} 10	0	0	0
Support	NaCl	2N	2N	2N
pH		5,1	5,1	5,1
Acidité pctentielle cm^3 HCl N ajoutés (ou NaOH pour pH5)		0,12	0,24	0,32
Facteur de correction HCl (ou NaOH)		0,940	0,940	0,940
Densité de courant ma cm^2		5	5	5

→ vieillie

NaOH N

FIGURE 16: Courbe e = f(t) à pH 5, sur electrode en Cobalt.
Solution de $H_2PO_2^-$ vieillie.

III - 1.2.2. pH 2

a) Cathode en platine

Solution fraîche d'hypophosphite

Le temps de transition dû à la décharge des ions H^+ est le même qu'en l'absence d'ions $H_2PO_2^-$ au même pH (fig. 11, courbe a).

Si, par contre, on n'a pas réajusté le pH après avoir additionné $|H_2PO_2^-|$ (addition de HCl N) la transition est légèrement plus courte (fig. 17). Elle diminue lorsque $|H_2PO_2^-|$ augmente.

La tension de palier est la même avec ou sans hypophosphite : - 500 mV E.C.S..

Solution vieillie d'hypophosphite

Il apparait un deuxième palier dont la longueur augmente avec la concentration en ions $|H_2PO_2^-|$. La tension de ce palier est d'environ - 750 mV E.C.S. (fig. 17, courbe b).

La durée de la première transition est la même que dans le cas précédent, si le pH est exactement le même (réajustement par HCl), c'est à dire qu'elle ne dépend pas de la concentration en $|H_2PO_2^-|$. La tension de la première transition est également la même (- 500 mV E.C.S.).

b) Cathode en cobalt (fig. 18)

Solution fraîche

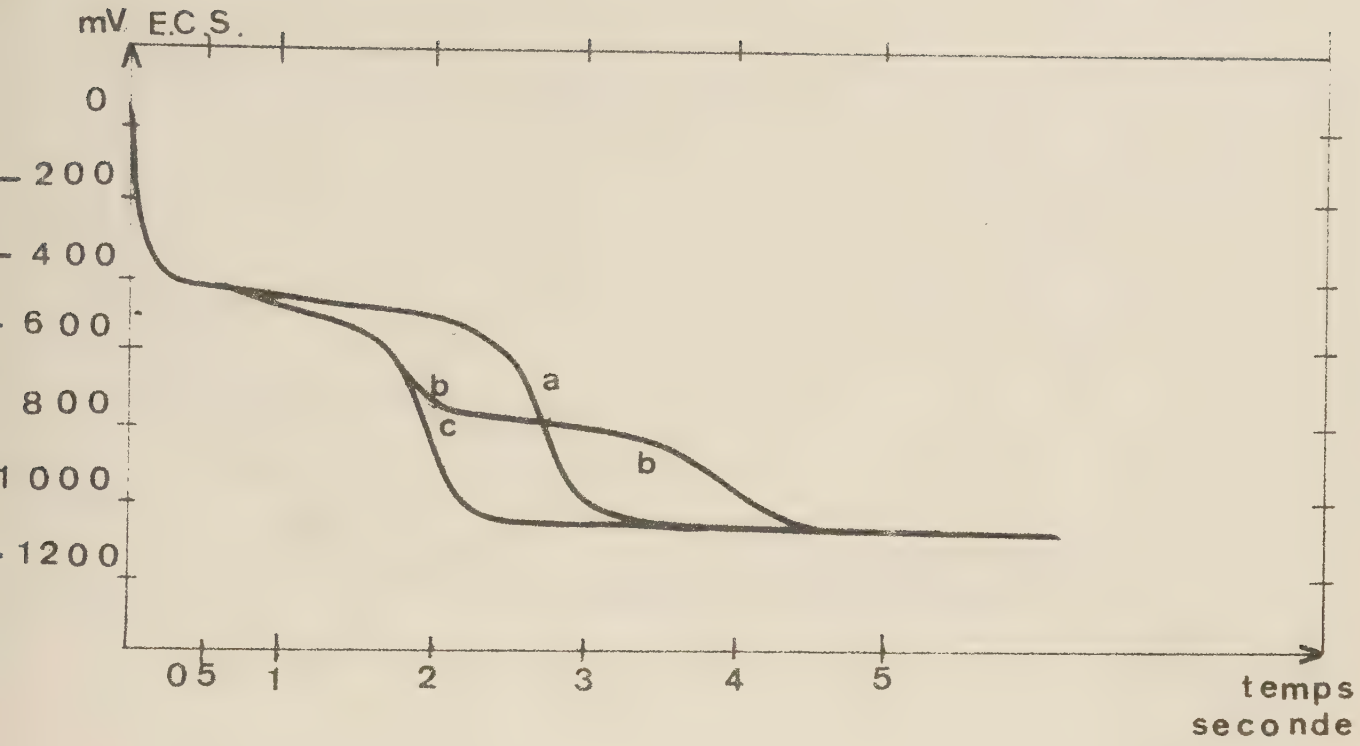
Elles ont le même effet que sur le platine.

Solution vieillie

On obtient en faisant une analyse chronopotentiométrique deux transitions. Avec de très faibles concentrations en hypophosphite, la tension des deux paliers est :

- première transition : - 850 mV/E.C.S.
- deuxième transition : - 1050 mV/E.C.S.

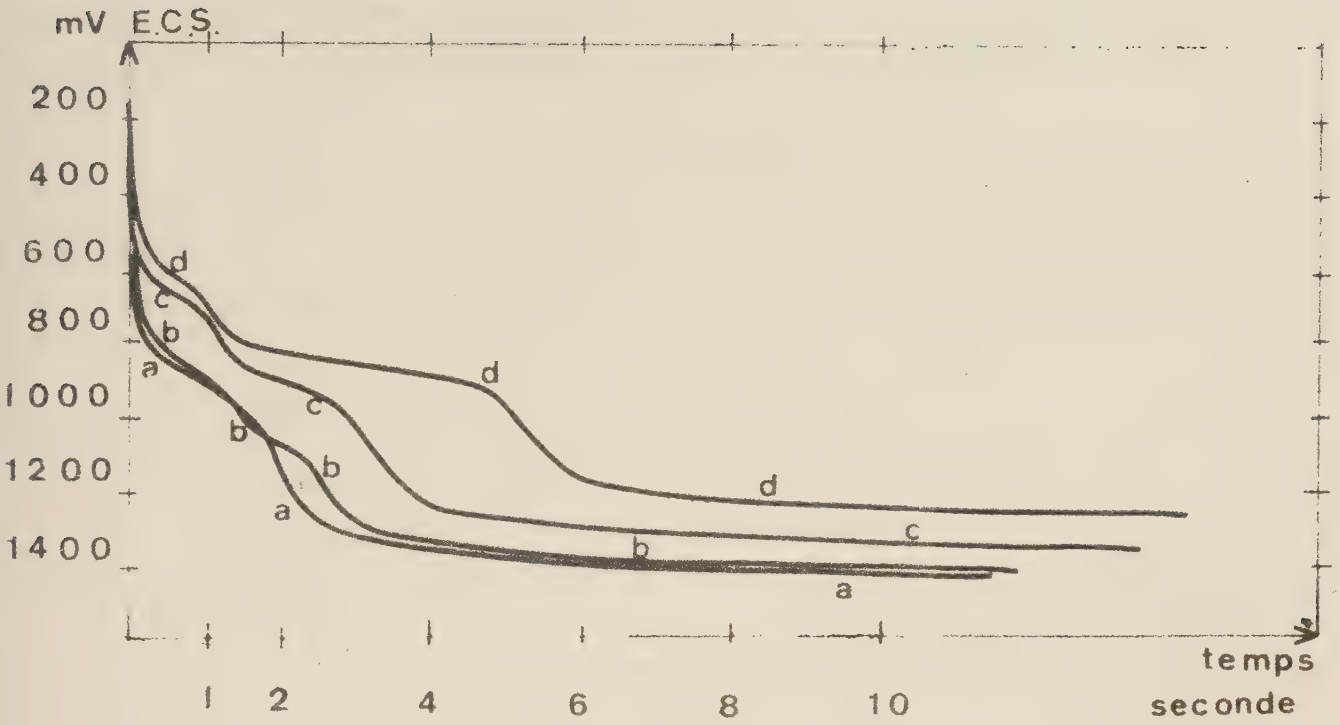
La durée du deuxième palier augmente avec la concentration en $|H_2PO_2^-|$. La tension du premier palier augmente à mesure que des expériences sont faites. Sa longueur est indépendante de $|H_2PO_2^-|$ si on réajuste le pH.



PARAMETRES		a	b	c
Cathode	nature	Pt	Pt	Pt
	surface cm^2	0,5	0,5	0,5
Concentration	$H_2PO_2^-$ $.10^2$	0	3.2 vieillie	3,2 fraiche
	Co^{++} $.10^2$	0	0	0
Support	NaCl	2 N	2 N	2N
pH		2,1	2,1	2,1
Acidité pctentielle - cm^3 HCl N ajoutés (ou NaOH pour pH5)		2,5	2,5	2,5
Facteur de correction HCl (ou NaOH)		1,035	1,035	1,035
Densité de courant ma/cm^2		4	4	4

→ pH non régulé

FIGURE 17 : Courbe e = f(t) à pH 2, sur electrode en Platine.
Solutions de $H_2PO_2^-$ fraicheet vieillie.



PARAMETRES		a	b	c	d
Cathode	nature	Co	Co	Co	Co
	surface cm^2	0,2	0,2	0,2	0,2
Concentration	$H_2PO_2^-$ 10^{-2}	0	1,2	2,8	6,8 → vieillie
	Co^{++} 10^{-2}	0	0	0	0
Support	NaCl	2N	2N	2N	2N
pH		2,2	2,2	2,2	2,2
Acidité pctentielle cm^3 HCl N ajoutes (ou NaOH pour pH5)		2	2	2	2
Facteur de correction HCl (ou NaOH)		1,035	1,035	1,035	1,035
Densité de courant $ma.cm^{-2}$		1,2	1,2	1,2	1,2

FIGURE 18 : Courbe e=f(t) à pH 2, sur electrode en Cobalt. Solution de $H_2PO_2^-$ vieillie.

III - 2 Voltammétrie linéaire sur cathode de cobalt dans diverses solutions

Toutes les voltammétries sont effectuées sur cathode en cobalt.

Nous avons fait une série de charges cathodiques potentiostatiques préalables dans les solutions suivantes :

- solution NaCl 2N,
- solution NaCl + $CoCl_2$,
- solution fraîche NaCl + NaH_2PO_2,
- solution vieillie NaCl + NaH_2PO_2,
- solution vieillie NaCl + $CoCl_2$ + NaH_2PO_2.

Les courbes de voltammétrie ont été tracées à partir des solutions ci-dessus. En outre, nous avons étudié aussi les solutions suivantes :

- solution NaCl + Na_2HPO_3,
- solution NaCl + $NaHPO_4$
- solution NaCl + tampon acétique.

Toutes les expériences décrites ci-après ont été faites dans les conditions suivantes :

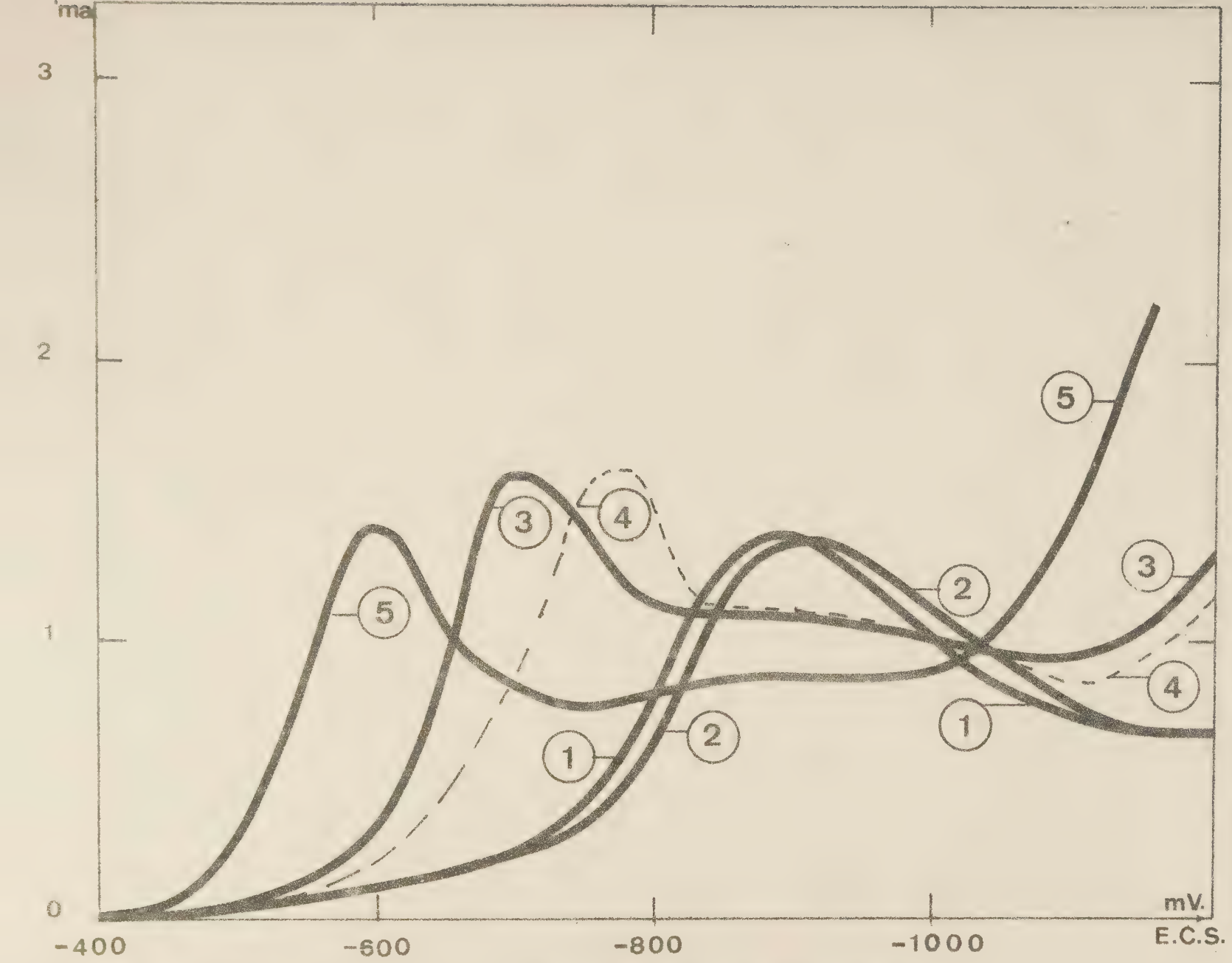
- balayage en 7 secondes de - 400 à - 1200 mV;
- résistance de mesure : 100 Ω,
- volume de la solution : 250 ml,
- électrolyte support : NaCl 2N.

III - 2.1. Solution de NaCl pur

Sur la figure 19 nous avons représenté les différents résultats relatifs à la décharge de l'ion H^+ seul. Les courbes de voltammétrie sont tracées après divers traitements préalables de l'électrode :

- après polissage énergique de l'électrode on a un pic seul à - 900 mV E.C.S. (courbe 1),

- un dépôt préalable potentiostatique de cobalt sur l'électrode ne change pas l'allure de la courbe (courbe 2) seule la tension à l'abandon du cobalt évolue,



Balay	7s. de -400 à -1200 mv.			
R_{mes}	100 Ω			
E_{trav}	Co Φ = 5 m m.			
C_{sup}	NaCl 2N			
C_{Co}	0	$1,6_{10^{-2}}$	0	$1,6_{10^{-2}}$
C_P	0	0	$1,6_{10^{-2}}$	$1,6_{10^{-2}}$
A_p	2	2	2,3	2,3
Ph	2,2	2,2	2,2	2,2
courbe	1,2,3 4,5	coulométrie 2	3	5

5	900 mC dans Co^{++} et $H_2PO_2^-$ à -1,1V
4	après 3.900 mC dans NaCl à -0,8V
3	après 900 mC. dans $H_2PO_2^-$ à -1,1 V.
2	après 900 mC de Cobalt à -1,1V.
1	1ère courbe après polissage

FIGURE 19 : Courbes I = f(e)

SOLUTIONS DE NaCl PUR

- si la même expérience est faite après avoir effectué une charge cathodique préalable potentiostatique dans une solution vieillie contenant des ions hypophosphite, il apparait un décalage du pic d'hydrogène pouvant atteindre + 200 mV (courbe 3). Ce décalage est moins important si la charge potentiostatique dans la solution d'hypophosphite est suivie d'un dégagement potentiostatique d'hydrogène à partir du bain NaCl pur (courbe 4),

- après une charge préalable cathodique potentiostatique dans une solution contenant à la fois des ions Co^{2+} et $H_2PO_2^-$, il apparait un décalage de + 300 mV du pic de l'hydrogène (courbe 4). La tension de ce pic n'est pas perturbée par un dégagement d'hydrogène.

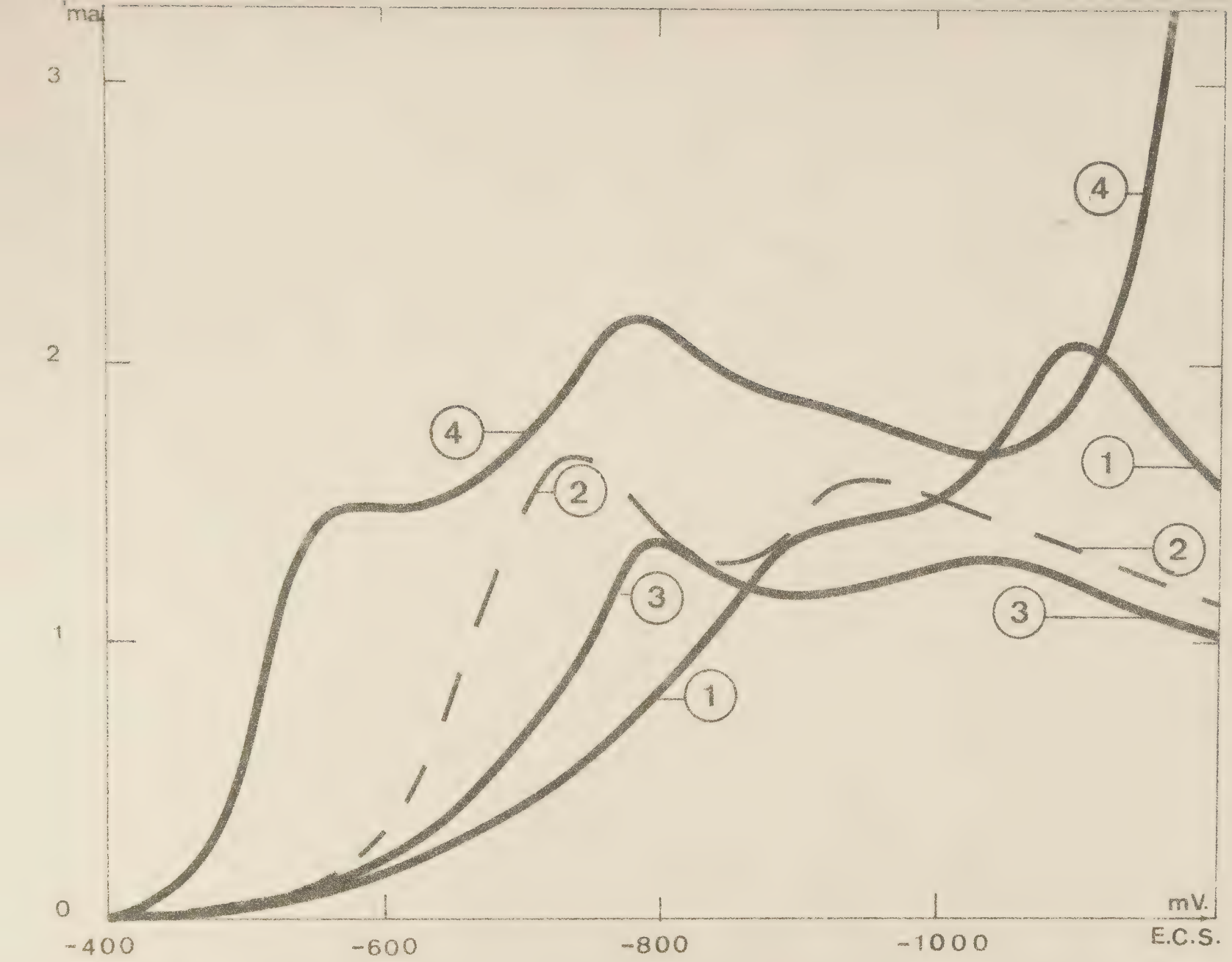
III - 2.2. Solution NaCl + $CoCl_2$

La figure 20 représente les résultats obtenus lorsque la courbe de voltammétrie est tracée après divers traitements préalables de l'électrode.

- Après polissage, la courbe de voltammétrie comporte deux pics. Le premier situé à - 900 mV comme dans le cas précédent (fig. 19-1) correspond à la décharge de l'ion H^+. Le second situé à - 1100 mV correspond à la décharge de l'ion Co^{2+} (courbe 1). La tension de ces pics n'est pas affectée par un fort dégagement potentiostatique d'hydrogène, ni par un dépôt préalable de cobalt.

- On effectue préalablement une charge cathodique potentiostatique dans une solution vieillie contenant des ions H^+ et $H_2PO_2^-$. L'ensemble des deux pics précédents est décalé de 200 mV au maximum (courbe 2). Ce décalage diminue fortement lorsque cette charge préalable est suivie d'un dégagement potentiostatique d'hydrogène.

- On effectue préalablement une charge cathodique potentiostatique dans une solution contenant des ions $H_2PO_2^-$ et Co^{2+}. Le décalage observé précédemment atteint alors + 300 mV. L'augmentation de la tension du premier pic n'est pas affectée par un dégagement potentiostatique d'hydrogène.



Balay.	7s. de -400 à -1200 mv.			
R_{mes}	100 Ω			
E_{trav}	Co Φ = 5 m m.			
C_{sup}	NaCl 2N			
C_{Co}	$1,6_{10^{-2}}$	0	0	$1,6_{10^{-2}}$
C_p	0	$1,6_{10^{-2}}$	0	$1,6_{10^{-2}}$
A_p	2	2,3	2	2,3
Ph	2,2	2.2	2,2	2,2
courbe	1, 2, 3, 4	coulométrie 2	3	4

5	
4	900 mC. dans Co^{++} & $H_2PO_2^-$ à -1,1 V
3	après 900 mC. dans NaCl à -0,9 V
2	après 900 mC. dans $H_2PO_2^-$ à -1,1 V
1	1ère courbe après polissage

FIGURE 20 : Courbe $i = f(e)$

SOLUTIONS $NaCl \cdot CoCl_2\,6\,H_2O$

III - 2.3. Solution NaCl + NaH_2PO_2

Solution fraîche

Dans un électrolyte contenant NaH_2PO_2 fraîchement préparé la courbe i = f(e) représente qu'un seul pic à - 900 mV. C'est le même que celui de la courbe 19-1. La hauteur de ce pic varie légèrement avec l'addition d'ion $H_2PO_2^-$ frais, mais reste constante si l'on prend soin de réajuster le pH après chaque addition d'hypophosphite.

Une charge préalable cathodique et potentiostatique dans la même solution n'affecte pas cette courbe. Il y aura, par contre, un décalage de + 200 mV si la charge préalable est faite dans une solution vieillie.

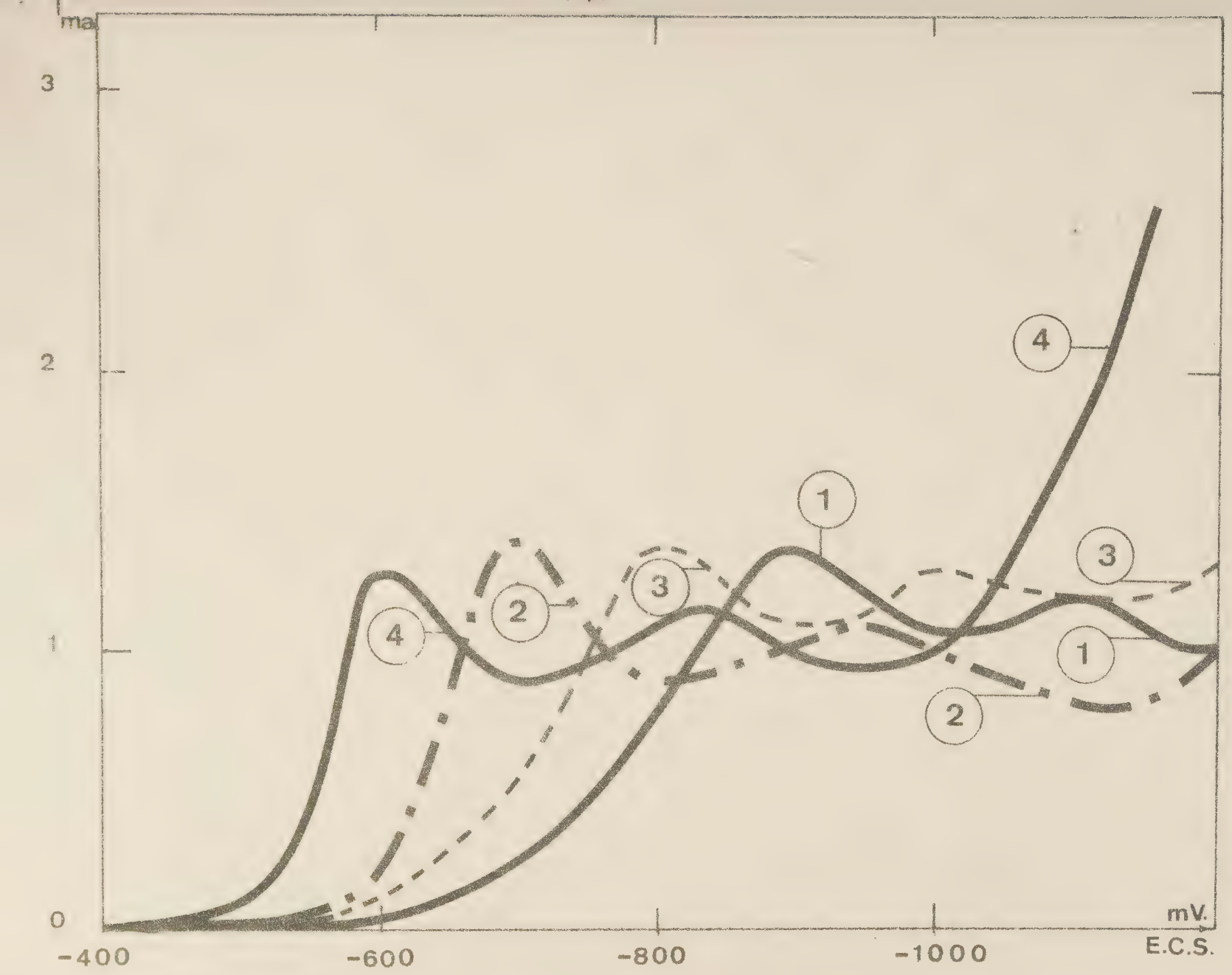
Solution vieillie

La figure 21 représente les résultats obtenus lorsque la courbe de voltammétrie est tracée après divers traitements préalables de l'électrode.

- Après polissage, il apparait deux pics distincts à - 900 mV (décharge de H^+) et à - 1100 mV (courbe 1). Nous reviendrons sur l'interprétation de ce deuxième pic. La courbe n'est pas modifiée par un dépôt préalable de cobalt.

- Après une charge préalable cathodique et potentiostatique à - 1100 mV dans la même solution, il apparait sur la courbe i = f(e) un décalage de + 200 mV pour les deux pics (courbe 2). Ce décalage diminue fortement si après ce traitement préalable on fait dégager potentiostatiquement de l'hydrogène sur l'électrode de cobalt (courbe 3).

- Après une décharge préalable potentiostatique et cathodique dans une solution contenant à la fois des ions cobalt et hypophosphite, le décalage de la courbe atteint + 300 mV (courbe 4). Ce décalage n'est pas modifié par un dégagement potentiostatique d'hydrogène.



Balay.	7s. de -400 à -1200 mv.			
R_{mes}	100 Ω			
E_{trav}	Co Φ = 5 m m.			
C_{sup}	NaCl 2N			
C_{Co}	0	0	0	$1,6_{10}$
C_P	$1,6_{10^{-2}}$	$1,6_{10^{-2}}$	0	$1,6_{10^{-2}}$
A_P	2.3	2	2	2.3
Ph	2.2	2.2	2.2	2.2
courbe	1 2 3 4	coulométrie 2	3	4
5				
4	900 mC. à -1,1V dans Co^{++}, $H_2PO_2^-$			
3	2, puis 900 mC à -0,8V dans NaCl			
2	après 900 mC à -1,1 V dans $H_2PO_2^-$			
1	1ère courbe après polissage			

FIGURE 21: Courbe i = f(e) SOLUTIONS $NaH_2PO_2\,H_2O$ · NaCl

III - 2.4. $NaCl + CoCl_2 + NaH_2PO_2$

La figure 22 représente les courbes i = f(e) obtenues après divers traitements préalables de l'électrode.

- Après polissage, il apparaît une courbe à deux pics (fig. 22-1). Le premier correspond à la décharge de l'ion H^+. Il se situe à - 750 mV. Le deuxième a son amplitude relativement importante.

- Si on fait subir à l'électrode de cobalt une charge cathodique potentiostatique préalable dans une solution vieillie d'hypophosphite, on constate un décalage de + 100 mV du premier pic et un dédoublement du deuxième pic (fig. 22-2). Ces deux effets disparaissent après un fort dégagement potentiostatique d'hydrogène préalable.

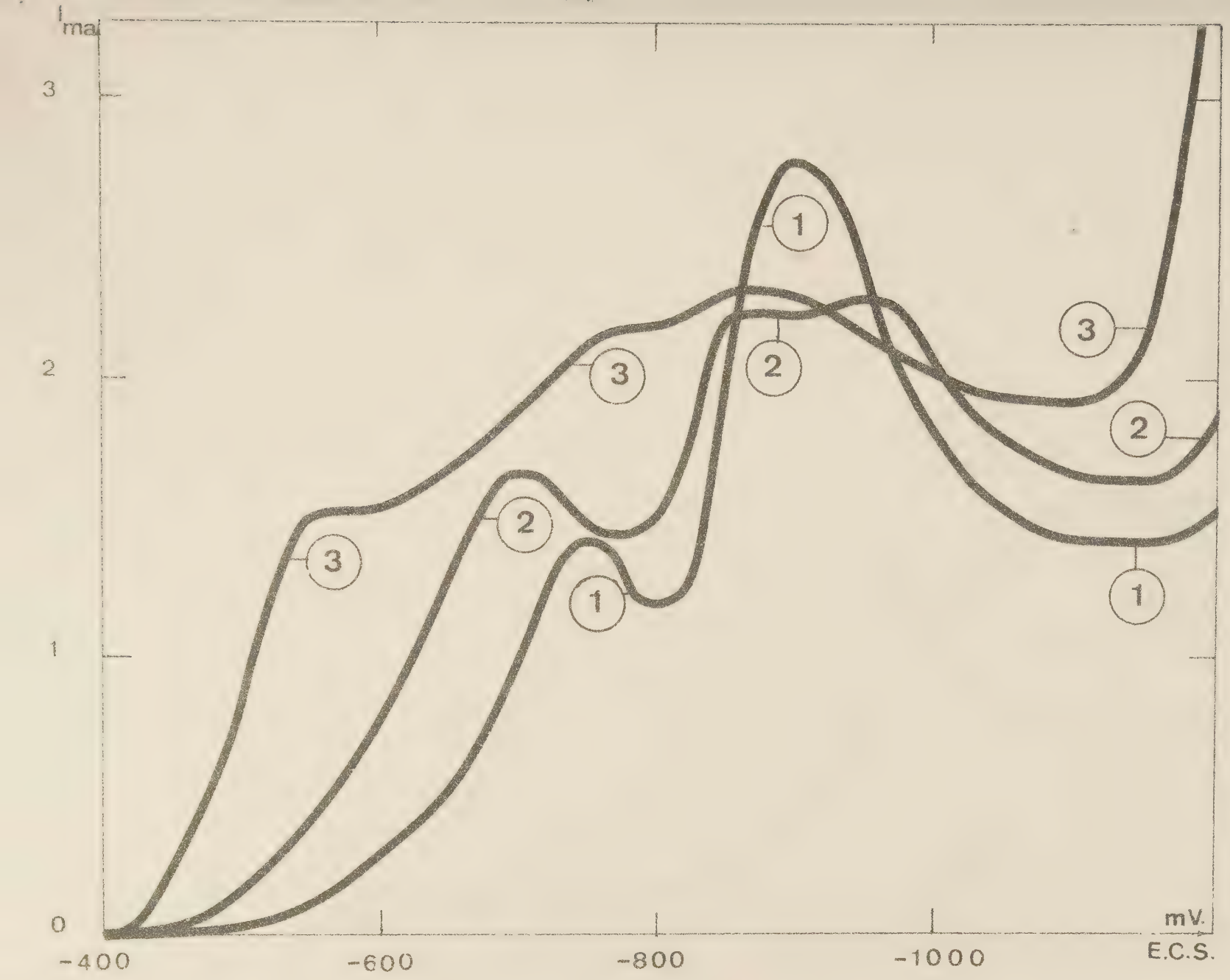
- Après une charge cathodique potentiostatique préalable dans une solution contenant à la fois des ions cobalt et hypophosphite, on obtient une courbe identique à la précédente (trois pics), mais encore plus décalée. Le deuxième pic (- 750 mV) a été identifié par addition successive d'ions Co^{2+} comme étant celui du cobalt. L'amplitude du troisième pic (- 850 mV) augmente avec la concentration en ions hypophosphite (solution vieillie).

III - 2.5. Solution $NaCl + Na_2HPO_3$ ou Na_2HPO_4

Afin de déterminer si possible, l'espèce électroactive apparaissant lors du vieillissement de l'hypophosphite nous avons tracé les courbes i = f(e) à partir de solutions de NaCl contenant Na_2HPO_3 ou Na_2HPO_4.

$NaCl + Na_2HPO_3$ (fig. 23)

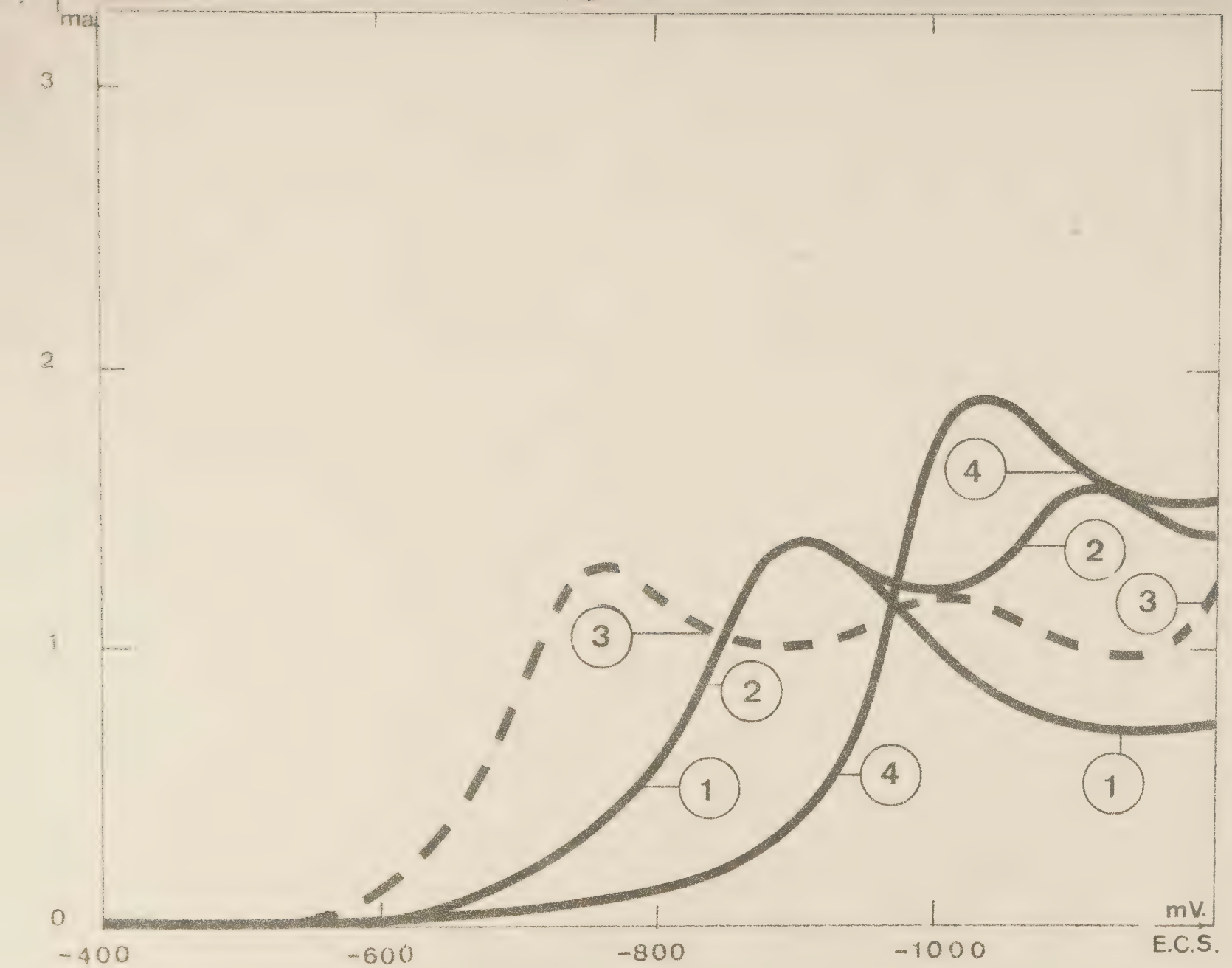
Les expériences sur le phosphite montrent l'existence de deux pics distincts après polissage (courbe 2). L'un est situé à - 900 mV, l'autre à - 1100 mV. Une charge préalable cathodique et potentiostatique à - 1100 mV décale la courbe i = f(e) de + 200 mV (courbe 3).



Balay.	7s. de -400 à -1200 mv.			
R_{mes}	100 Ω			
E_{trav}	Co Φ = 5 m m.			
C_{sup}	NaCl 2N			
C_{Co}	$1,6_{10^{-2}}$			$1,6_{10^{-2}}$
C_P	$1,6_{10^{-2}}$		$1,6_{10^{-2}}$	$1,6_{10^{-2}}$
A_p	2,3		2,3	2,3
Ph	2,2		2,2	2,2
courbe	1 2 3 4	coulométrie	2	3
5				
4				
3	900 mC. dans Co^{++} & $H_2PO_2^-$ à -1,1 V.			
2	après 900 mC. à -1,1 V. dans $H_2PO_2^-$			
1	1ère courbe après polissage			

FIGURE 22: Courbe i = f(e)

SOLUTIONS $NaCl \cdot NaH_2PO_2H_2O \cdot CoCl_2 6H_2O$



Balay.	7s. de -400 à -1200 mv.			
R_{mes}	100 Ω			
E_{trav}	Co Φ = 5 m m.			
C_{sup}	NaCl 2N			
C_{Co}	0	0	0	0
C_p	0	$1,6_{2}$	$4,8_{2}$	$1,6_{2}$
A_p	2	4	3,4	4
Ph	2,1	2,1	5,6	2,1
courbe	1	2,3	4	couk 3
(5)				
(4)	courbe à Ph 5.6			
(3)	après 900 mC. à -1,1V dans HPO_3^{--}			
(2)	1ère courbe après polissage			
(1)	NaCl · HCl			

FIGURE 23 : Courbe i = f(e) SOLUTIONS NaCl · Na_2HPO_3 $5H_2O$

Par ailleurs, des essais effectués à pH 5,5 montrent qu'il n'y a pas de pic d'hydrogène. On voit sur la courbe voltammétrique un seul pic à - 1050 mV (courbe 4).

$NaCl + Na_2HPO_4$ (fig. 24)

Les courbes i = f(e) effectuées dans les mêmes conditions qu'avec le phosphite sont à peu près les mêmes. Cependant :

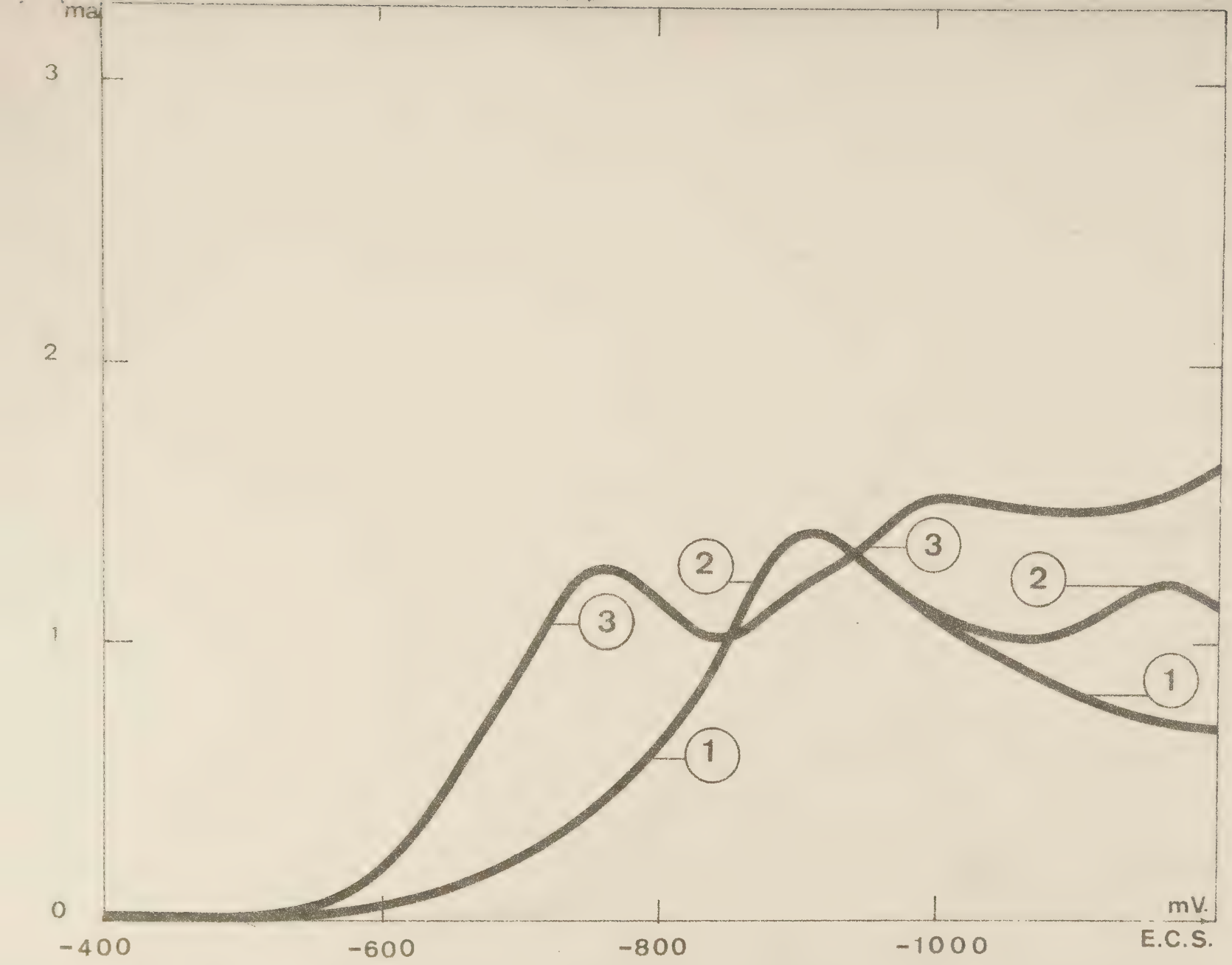
- le deuxième pic est moins important,
- sur cobalt poli, il se situe à - 1150 mV E.C.S., c'est à dire 100 mV plus négatifs.

III - 2.6. Solution avec tampon acétique (fig. 25)

Nous avons tracé la courbe i = f(e) avec un électrolyte à pH 4,5. Ce pH est obtenu, soit par un simple mélange NaCl-HCl (fig. 25-1), soit par addition à ce mélange de tampon acétique (courbe 2 et 3).

Dans le premier cas on observe un pic, c'est celui de la décharge des ions H^+ libres. Dans les autres cas on observe un deuxième pic. Il correspond, en fait, à la réduction des ions H^+ venant de la dissociation de CH_3COOH. Le décalage entre les deux pics provient de la faible vitesse de diffusion et de dissociation de CH_3COOH.

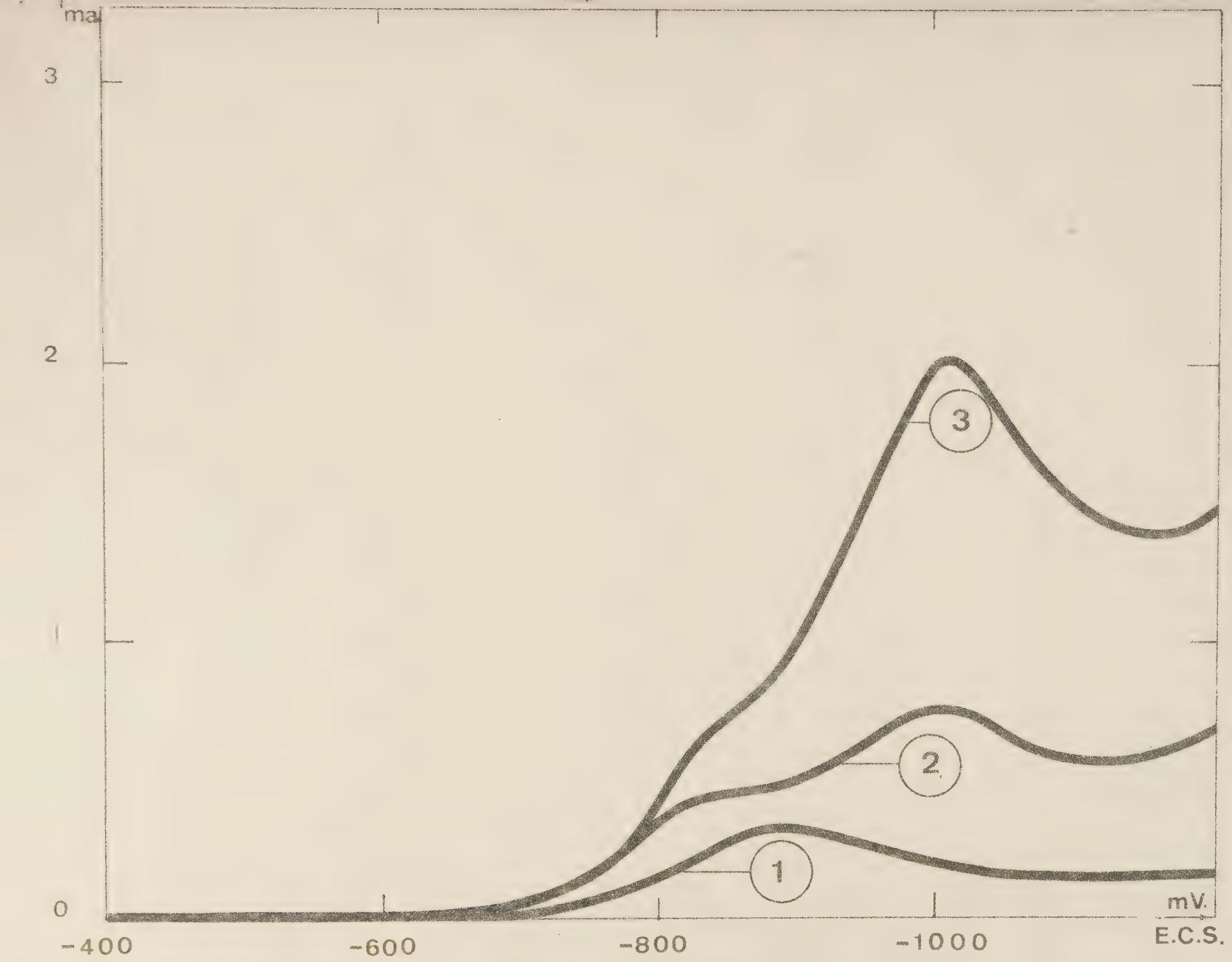
Le deuxième pic, très important, masque complétement les pics du cobalt et les pics supplémentaires obtenus avec les diverses solutions contenant du phosphore. Sur la courbe 3, malgré une addition de tampon beaucoup plus faible que de cobalt et d'espèce phosphorée, on observe un pic important correspondant à la décharge des ions H^+.



Balay.	7s. de -400 à -1200 mv.			
R_{mes}	100 Ω			
E_{trav}	Co Φ = 5 m m.			
C_{sup}	NaCl 2N			
C_{Co}	0	0	0	
C_p	0	$1.6_{10^{-2}}$	$1.6_{10^{-2}}$	
A_p	2	4	4	
Ph	2.1	2.1	2.1	
Courbe	1	2 3	coulo 3	
5				
4				
3	après 900 mC. à -1,1 V dans HPO_4^{--}			
2	1ère courbe après polissage			
1	NaCl · HCl			

FIGURE 24: Courbe i = f(e)

SOLUTIONS NaCl · Na_2HPO_4 12 H_2O



Balay.	7s. de -400 à -1200 mv.			
R_{mes}	100 Ω.			
E_{trav}	Co ϕ = 5 m m.			
C_{sup}	NaCl 2N			
C_{Co}	0	0	0	
C_P	0	0	0	
A_p	$0{,}1_{HCl}$	$0{,}1_{HCl}$ $0{,}1_{Acét}$	$0{,}1_{HCl}$ $1_{Acét}$	
Ph	4,5	4,5	4,5	
Courbe	1	2	3	
5				
4				
3	NaCl · HCl · Tampon acétique			
2	« « «			
1	NaCl · HCl			

FIGURE 25 Courbe i = f(e) SOLUTIONS NaCl · TAMPON ACETIQUE

III - 3 Interprétation

III - 3.1. Solution sans hypophosphite (dépôt de cobalt seul)

Les résultats confirment ceux de Le GORREC[60] à propos du dépôt cathodique de nickel. L'explication du mécanisme est entièrement basée sur l'observation d'une décharge des ions H^+ en même temps que le cobalt se dépose. Les méthodes transitoires permettent de décomposer ce mécanisme. En chronopotentiométrie, deux paliers sont visibles sur la courbe $e = f(t)$. En voltammétrie linéaire on observe deux pics.

Il a été montré que la première étape est uniquement due à la réaction :

$$\{1\} \quad 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_{ads}$$

La courbe $e = f(t)$ correspond tout simplement à l'évolution du pH interfacial. Le pic voltammétrique correspond également à l'appauvrissement en ion H^+ devant l'électrode.

En utilisant la valeur théorique du coefficient de diffusion du cation métallique, le calcul des lois de la chronopotentiométrie appliqué au deuxième palier montre qu'un seul électron entre en jeu. Ceci prouve que pendant la deuxième étape, c'est encore uniquement l'ion H^+ qui se décharge, mais sa concentration interfaciale est stabilisée par la réduction chimique de Co^{2+} par H_{ads} :

$$\{3\} \quad Co^{2+} + 2H_{ads} \rightleftarrows Co\downarrow + 2H^+$$

Cette réaction est concurrencée si le pH de départ est trop faible, par celles du dégagement gazeux :

$$\{2\} \quad 2H_{ads} \rightleftarrows H_2\uparrow \quad \text{ou} \quad \{2'\} \quad H^+ + H_{ads} + e^- \rightleftarrows H_2\uparrow$$

Ceci explique que l'on ait intérêt à préparer un électrolyte dont le pH est aussi élevé que possible afin de favoriser le dépôt de cobalt[29].

En résumé, l'ensemble de la courbe e = f(t) représente l'évolution du pH interfacial, tamponné vers pH 8 à 9 par la réaction de dépôt de cobalt. Il en est de même de la courbe voltammétrique. La présence d'acide acétique ou d'ion ammonium produit le même effet : un deuxième palier sur la courbe e = f(t).

Il est intéressant de noter que ce pH (8 à 9) se situe à une valeur favorable au dépôt chimique du cobalt par oxydation de l'hypophosphite.

III - 3.2. Solution avec hypophosphite (sans ions Co^{2+})

III - 3.2.1. Solutions fraîchement préparées

A pH 2, la présence d'hypophosphite modifie l'allure des courbes obtenues à partir de solution NaCl-HCl. En chronopotentiométrie la longueur du seul palier existant diminue légèrement lorsqu'on ajoute de l'hypophosphite fraîchement préparé (fig. 17). Cette variation est certainement dûe à la légère augmentation du pH.

En effet, le fait de mettre dans une solution NaCl-HCl, à pH 2, 10^{-2} M de NaH_2PO_2 fait évoluer le pH de 2 à x, car il se forme H_3PO_2 d'après :

$$\text{Log} \frac{|H_2PO_2^-|}{|H_3PO_2|} = -1,98 + x$$

La concentration en H^+ libre diminue. Or, si le temps τ dépend de l'acidité potentielle, il dépend aussi du coefficient de diffusion moyen entre H^+ libre et H_3PO_2. Au total cette addition fait diminuer τ.

Si on réajuste le pH à la valeur initiale, la transition et le pic seront plus importants, car dans ce cas l'acidité potentielle est plus élevée.

A pH 5 on a :

$$\frac{|H_2PO_2^-|}{|H_3PO_2^-|} > 10^{-3}$$

il n'y a plus d'acide hypophosphoreux donc moins d'incidence sur le comportement électrochimique de la solution. C'est pourquoi l'addition de l'ion $H_2PO_2^-$ ne fait pas varier la courbe de la figure 15.

En conclusion, dans une solution où $H_2PO_2^-$ n'a pas eu le temps de se transformer on peut estimer que la réduction cathodique de cet ion selon la réaction :

$$\{10\} \quad H_2PO_2^- + 2H^+ + e^- \rightleftarrows P + 2H_2O$$

ne se produit pas facilement, tout au moins dans les conditions de pH interfacial de notre expérience.

III - 3.2.2. Solutions vieillies (fig. 26)

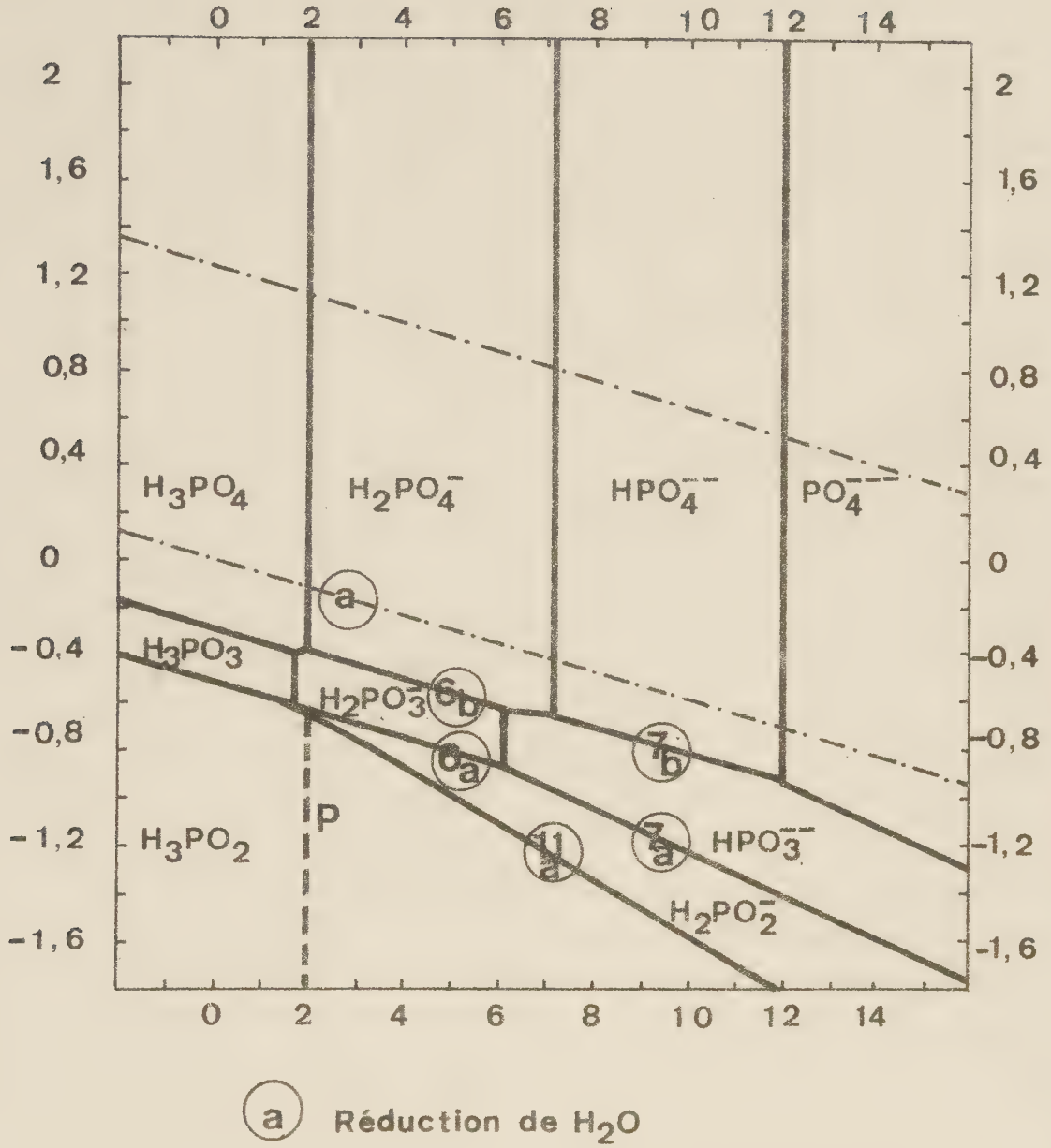
Il semble que si l'hypophosphite a le temps de vieillir, il donne un composé plus oxydé du phosphore. Nous avons reproduit sur la figure 26 le diagramme tension-pH du phosphore. L'hypophosphite, on le voit, peut être oxydé par l'eau. Mais il peut s'agir aussi d'une oxydation par l'air, ou même d'une dismutation selon :

$$3H_2PO_2^- + H^+ \rightleftarrows PH_3 + 2H_2PO_3^-$$

Nous écrivons cette réaction de préférence à celle qui donne le phosphore très instable en solution aqueuse.

Nous avons de plus constaté une élévation du pH des solutions normales en hypophosphite (le pH d'une solution normale de $H_2PO_2^-$ évolue de 5 à 6,5). Le produit de l'oxydation de $H_2PO_2^-$ peut donc être un phosphite $H_2PO_3^-$, mais on peut aussi envisager que ce soit un phosphate $H_2PO_4^-$.

Cette oxydation spontanée de l'ion hypophosphite produit deux phénomènes : l'apparition d'un deuxième palier sur la courbe e = f(t) ou d'un deuxième pic voltammétrique caractéristiques de la réduction de cette espèce. Il y a également transformation de l'électrode puisque les réductions ne se produisent plus à la même tension une fois la première décharge effectuée.



(a) Réduction de H_2O

FIGURE 26

Diagramme d'équilibres tension-pH du système phosphore-eau, à 25°C.

(D'après Van Muylder et Pourbaix)

Réduction de l'espèce oxydée

On peut supposer plusieurs mécanismes pour expliquer la réduction cathodique de l'expèce oxydée.

D'après VAN MUYLDER et POURBAIX[61] on aurait en solution les ions HPO_3^{2-} ou HPO_4^{2-}. En effet, d'après la figure 14, lors de la réduction de l'ion contenant du phosphore, on se trouve dans une zone de pH comprise entre 8 et 9. On peut donc avoir, si on part de l'ion HPO_3^{2-} :

{7a} $(HPO_3^{2-})_{\text{dissous}} + 3H^+ + 2e^- \rightleftarrows (H_2PO_2^-)_{ads} + H_2O$

soit

{9a} $(HPO_3^{2-})_{\text{dissous}} + 5H^+ + 3e^- \rightleftarrows (P)_{ads} + 3H_2O$

ou si l'on part de l'ion HPO_4^{2-} :

{7b} $(HPO_4^{2-})_{\text{dissous}} + 2H^+ + 2e^- \rightleftarrows (HPO_3^{2-})_{ads} + H_2O$

soit

{9b} $(HPO_4^{2-})_{\text{dissous}} + 7H^+ + 5e^- \rightleftarrows (P)_{ads} + 4H_2O$

Remarquons que ce deuxième pic ou ce deuxième palier pourraient être dûs à un effet tampon, lorsque le pH interfacial atteint l'une des valeurs ci-dessous :

$$\log \frac{|HPO_3^{2-}|}{|H_2PO_3^-|} = -6{,}13 + pH$$

$$\log \frac{|HPO_4^{2-}|}{|H_2PO_4^-|} = -7{,}13 + pH$$

Par ailleurs, nous avons vu (fig. 21) qu'après une première expérience dans une solution contenant NaCl et NaH_2PO_2 on a un décalage important du premier pic de réduction en voltammétrie de même que du premier palier en chronopotentiométrie (fig. 18). Ceci est peut être du à la transformation de l'électrode.

Nous avons remarqué que le phénomène était très marqué sur l'électrode en cobalt et à peu près inexistant sur cathode en platine. Par ailleurs, la voltammétrie a montrée que l'électrode ainsi transformée ne l'était pas d'une manière stable. Cela tendrait à prouver que le produit de la réduction cathodique de l'espèce phosphorée formé par oxydation chimique de l'hypophosphite, adsorbé à la surface de la cathode, est remis mécaniquement en solution lors du dégagement d'hydrogène (fig. 21). Une autre expérience appuie cette hypothèse : lors d'une codécharge de l'espèce phosphorée oxydée et de l'ion Co^{2+} (fig. 22), on obtient une transformation importante de l'électrode. On a, en effet, un décalage de + 300 mV. Cette transformation est insensible aux effets mécaniques d'un dégagement d'hydrogène.

Ces résultats font penser que la réduction cathodique de l'espèce phosphorée (formée par vieillissement de l'hypophosphite) produit une espèce $(H_2PO_2^-)_{ads}$ ou P_{ads}. Ainsi, on peut éliminer l'hypothèse de l'effet tampon qui, si il existe, n'est pas le phénomène principal donnant lieu à un deuxième pic ou palier de réduction. Cette espèce adsorbée réagit avec le cobalt qui se dépose, pour donner un composé stable. Seul un polissage énergique pourra redonner à la cathode ses propriétés initiales.

Pour notre part, nous croyons que cette espèce est P_{ads}. Ce n'est pas un ion, et on envisage mieux son inclusion dans le réseau métallique du cobalt.

Détermination de l'espèce oxydée

Nous avons vu que la dismutation ou l'oxydation de l'hypophosphite pouvait donner soit un phosphate, soit un phosphite. Nous avons comparé les figures 23 (solutions avec phosphate) et 24 (solutions avec phosphite) avec la figure 21 (solutions avec hypophosphite). La comparaison n'est pas très aisée car les figures 23 et 24 sont très semblables.

Il semblerait pourtant que la courbe faite à partir des phosphites soit plus proche de la figure 21. Les pics sont plus pointus et leurs tensions sont à peu près identiques.

Tampon acétique

Les essais avec un tampon acétique n'apportent pas d'autres informations. En effet, le tampon acétique est trop puissant pour permettre de voir une autre réaction. Cela prouve cependant, que le pH peut être maintenu constant à l'interface électrode-solution par addition du tampon acétique.

IV - DEPOTS CATHODIQUES DE COBALT A PARTIR D'UNE SOLUTION PHOSPHOREE

IV - 1 Conditions d'obtention des dépôts

Nous avons dans un premier temps effectué des dépôts classiques pour lame de "verre-chrome-or" à partir de la solution I. Les résultats ont confirmé ceux obtenus par MAGNET et RANDET, c'est à dire qu'à 28°C, nous avons pu obtenir pour 1000 Å des champs coercitifs de 1050 oerstedts.

Nous avons ensuite comparé les dépôts faits à partir de six électrolytes différents.

A. Solution II,
B. Solution II avec phosphite à la place d'hypophosphite,
C. Solution III,
D. Solution III avec phosphite à la place d'hypophosphite,
E. Solution II sans hypophosphite,
F. Solution III sans hypophosphite.

La densité de courant utilisée est 40 mA/cm^2.

IV - 2 Analyse des dépôts

IV - 2.1. Analyse chimique de Co et de P

Nous avons par la méthode décrite précédemment analysé la quantité de cobalt déposée ainsi que la teneur en phosphore. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau I. Pour comparer, calculons la valeur théorique du poids de cobalt déposé.

- Soit m la masse déposée donnée par la formule de Faraday,

$$m = \frac{1}{96500} \frac{A}{n} It = d.s.e.$$

d : densité du cobalt (on suppose la quantité de phosphore négligeable et le dépôt parfaitement cristallin).
s : surface électroactive du substrat.
e : épaisseur déposée.

$I = s \times i \rightarrow$ avec $d = 8,9$ $A = 58,94$

$e = kit = 3,43\ 10^{-5} \times it$

$Q = I\ t = \frac{es}{k} = 1,680\ e$, "e" en $\mathring{A}$

C'est cette formule qui nous a permis de faire les dépôts. Les épaisseurs furent contrôlées au moyen du "Tally Step".

Connaissant e on pouvait remonter à la masse théorique.

C'est ainsi que pour $e = 1220\ \mathring{A}$, on a alors :

$$m_{théorique} = d.s.e. = 8,9 \times 5,85 \times 1220 \times 10^{-8}$$
$$= 635\ \mu g$$

T A B L E A U I

Electrolytes	Poids de cobalt en µg	% P	$2H_c$	Sigles
cobalt + hypophosphite	1000	1,5 %	800	A
cobalt + phosphite	800	0,52 %	270	B
cobalt + hypophosphite + acétique	590	3,7 %	70	C
cobalt + phosphite + acétique	640	0,57 %	80	D
cobalt	620	< 0,2 %	110	E
cobalt + acétique	620	< 0,2 %	105	F

Ces résultats montrent qu'en solutions non tamponnées, le rendement en cobalt est très supérieur à 1 en présence de phosphite et encore plus en présence d'hypophosphite. Dans les mêmes solutions non tamponnées, il semble que la quantité de phosphore déposée soit nettement supérieure en présence d'hypophosphite que de phosphite.

Le pourcentage de phosphore est aussi nettement augmenté par la présence du tampon acétique (solutions C et D).

Apparemment en présence de tampon acétique le cobalt se dépose aussi bien (E et F), mais on a un poids de cobalt anormalement bas en présence d'hypophosphite (C).

IV - 2.2. Analyse magnétique

Au moyen de l'hystérésiscope, nous avons mesuré pour chaque échantillon le champ coercitif et l'aimantation à saturation. Les résultats, regroupés sur le tableau I, sont en oersteds pour H_c. Au moyen du "Test Point", nous avons vérifié l'homogénéité des propriétés magnétiques des couches déposées.

Remarquons que les dépôts sont faits à partir de solutions plus diluées que les bains utilisés dans l'industrie. Les résultats sont à considérer comparativement entre chaque ligne même si les caractéristiques magnétiques ne sont pas excellentes.

Les mesures de B_s sont très imprécises et les résultats obtenus sont d'une interprétation difficile. En effet, il faut constamment faire des compensations pour obtenir une fin de cycle horizontale et il est possible que nous ayons ainsi diminué fortement la valeur de l'aimantation à saturation. Aussi, ne figurent-ils pas sur ce tableau.

Nous remarquons que la quantité de phosphore dans le dépôt augmente avec le champ coercitif. Ce n'est cependant pas la seule cause de l'élévation du champ coercitif. En effet, les conditions de dépôts C et D, en tampon acétique, font apparaitre des dépôts avec plus de phosphore et un champ coercitif faible.

Par contre, sans phosphore en solution, la présence du tampon acétique semble influer peu sur les caractéristiques magnétiques des dépôts.

IV - 3 Interprétation des résultats et discussion

Etant donné le grand nombre de réactions électrochimiques pouvant intervenir dans le mécanisme du dépôt de cobalt à partir de solutions contenant un ion phosphoré, nous avons complété nos explications par deux tableaux supplémentaires. Dans chacun de ceux-ci figurent séparemment les réactions qui se passent à l'électrode à pH maintenu, soit entre 8 et 9 par NH_4Cl, soit vers 4,5 par le tampon acétique.

Par ailleurs, nous avons distingué les cas où la solution contient du phosphite de sodium de ceux où elle contient de l'hypophosphite de sodium.

Le tableau 2 met en évidence les différences entre les données thermodynamiques des réactions entrant en jeu. Il donne la tension d'équilibre des réactions électrochimiques pouvant intervenir ainsi que les d.d.p. thermodynamiques pour les réactions chimiques Red/Ox éventuelles conduisant à un dépôt de cobalt. Dans la suite du texte on appellera Δe cette d.d.p..

Le tableau 3 résume les différentes étapes simultanées ou consécutives possibles qui peuvent conduire à un dépôt de cobalt à partir de ces solutions.

Enfin, la figure 26 représente le diagramme tension-pH du phosphore[61]. Ce schéma permet de déterminer les domaines d'existence des différentes espèces phosphorées.

IV - 3.1. Tampon NH_4Cl. Hypophosphite de sodium en solution

Nous rappelons les principaux résultats obtenus par l'analyse des dépôts faits à partir des solutions du type A.

A titre de comparaison, nous refaisons figurer les résultats obtenus à partir des solutions du type E (solutions sans hypophosphite).

Paramètres	Sol. A	Sol. E
Poids de cobalt déposé (µg)	1000	620
Pourcentage de phosphore	1,5 %	0
Champ coercitif (oersteds)	800	110

D'après le tableau 2 le Δe de la réaction :

$$\{5a\} \quad H_2O + Co^{2+} + (H_2PO_2^-)_{dissous} \rightleftarrows 3H^+ + Co\downarrow + (HPO_3^{2-})_{ads}$$

est important (860 mV). Cet équilibre est donc fortement déplacé dans le sens favorable au dépôt chimique du cobalt, mais cette réaction ne peut se produire qu'à l'électrode, où les conditions de pH sont celles du dépôt chimique. En effet, on a vu au chapitre 3 que le pH à l'électrode, lors du dépôt classique du cobalt, se situait dans la zone de 8 à 9 car la réaction {1} :

$$\{1\} \quad 2H^+ + 2e^- \rightleftarrows 2H_{ads}$$

se produit en premier lieu. Cette réaction a le même effet qu'une activation au chlorure de palladium : elle produit des sites H_{ads} où apparaissent les premiers germes dans un dépôt chimique de cobalt[18].

La réaction chimique de réduction des ions Co^{2+} par l'ion hypophosphite explique le fort poids de cobalt trouvé par analyse chimique.

Essayons de déterminer alors l'origine du champ coercitif intense qui a été mesuré.

Nous avons vu que la réaction {5a} produisait une espèce adsorbée à l'électrode : $(HPO_3^{2-})_{ads}$. La présence de cette espèce est peut être à elle seule cause de l'augmentation du champ coercitif. Mais, nous avons vu aussi au chapitre III par voltammétrie, que cette espèce pouvait se réduire à la même tension que le dépôt classique du cobalt (fig. 22 et 23). La réaction de dépôt chimique est donc certainement

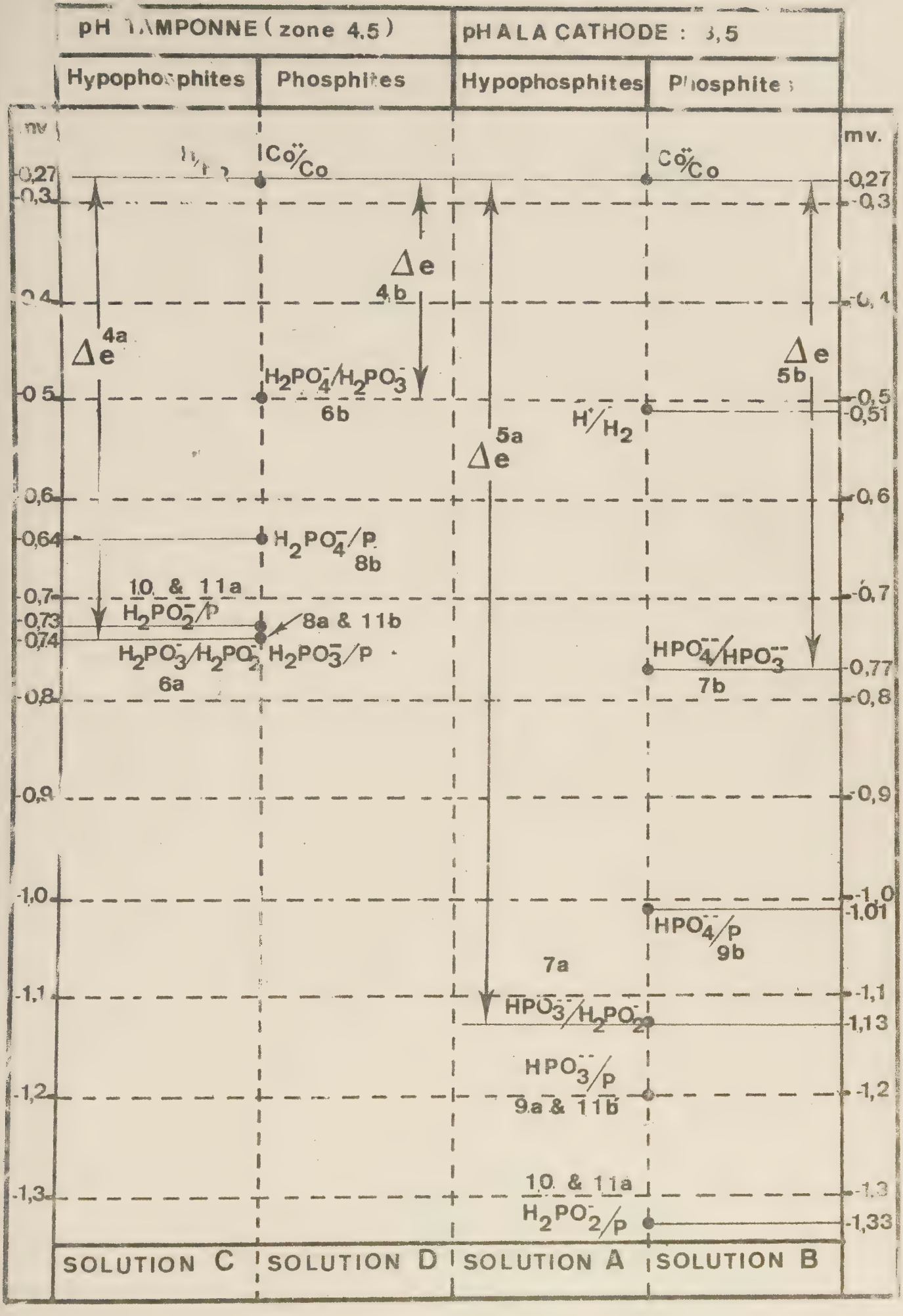


TABLEAU 2

Potentiels d'équilibre des réactions entrant en jeux lors du dépot de Co-P

Etapes du dépôt	Tampon acétique : pH 4,5		Tampon NH_4Cl : pH entre 8 et 9	
Dépôt classique du Cobalt	① $2H^+ + 2e^- \rightleftarrows 2H_{ads}$ ② $2H_{ads} \rightleftarrows H_2\uparrow$ ou $H^+ + H_{ads} + e^- \rightleftarrows H_2\uparrow$ ③ $Co^{2+} + 2H_{ads} \rightleftarrows Co\downarrow + 2H^+$			
Solution	Hypophosphite	Phosphite	Hypophosphite	Phosphite
Dépôt chimique de Cobalt	$(H_2PO_2^-)_{dissous} + Co^{2+} + H_2O$ ④ a $\rightleftarrows 2H^+ + Co\downarrow + (H_2PO_3^-)_{ads}$	$(H_2PO_3^-)_{dissous} + Co^{2+} + H_2O$ ④ b $\rightleftarrows 2H^+ + Co\downarrow + (H_2PO_4^-)_{ads}$	$(H_2PO_2^-)_{dissous} + Co^{2+} + H_2O$ ⑤ a $\rightleftarrows 3H^+ + Co\downarrow + (HPO_3^{2-})_{ads}$	$(HPO_3^{2-})_{dissous} + Co^{2+} + H_2O$ ⑤ b $\rightleftarrows 2H^+ + Co\downarrow + (HPO_4^{2-})_{ads}$
Réduction de l'espèce oxydée formé par dépôt chimique	$(H_2PO_3^-)_{ads} + 2H^+ + 2e^-$ ⑥ a $\rightleftarrows (H_2PO_2^-)_{ads} + H_2O$ $(H_2PO_3^-)_{ads} + 4H^+ + 3e^-$ ⑧ a $\rightleftarrows (P)_{ads} + 3H_2O$ $(H_2PO_2^-)_{ads} + 2H^+ + e^-$ ⑩ $\rightleftarrows (P)_{ads} + 2H_2O$	$(H_2PO_4)_{ads} + 2H^+ + 2e^-$ ⑥ b $\rightleftarrows (H_2PO_3^-)_{ads} + H_2O$ $(H_2PO_4^-)_{ads} + 6H^+ + 5e^-$ $\rightleftarrows (P)_{ads} + 4H_2O$ ⑧ b	$(HPO_3^{2-})_{ads} + 3H^+ + 2e^-$ ⑦ a $\rightleftarrows H_2O + (H_2PO_2^-)_{ads}$ $(HPO_3^{2-})_{ads} + 5H^+ + 3e^-$ ⑨ a $\rightleftarrows (P)_{ads} + 3H_2O$	$(HPO_4^{2-})_{ads} + 2H^+ + 2e^-$ ⑦ b $\rightleftarrows (HPO_3^{2-})_{ads} + H_2O$ $(HPO_4^{2-})_{ads} + 7H^+ + 5e^-$ ⑨ b $\rightleftarrows (P)_{ads} + 4H_2O$
Réduction de l'espèce réductrice dissoute	$(H_2PO_2^-)_{dissous} + 2H^+ + e^-$ ⑪ a $\rightleftarrows (P) + 2H_2O$ ads ou dissous	$(H_2PO_3^-)_{dissous} + 4H^+ + 3e^-$ ⑪ b $\rightleftarrows (P) + 3H_2O$ ads ou dissous	$(H_2PO_2^-)_{dissous} + 2H^+ + e^-$ ⑪ a $\rightleftarrows (P) + 2H_2O$ ads ou dissous	$(HPO_3^{2-})_{dissous} + 5H^+ + 3e^-$ ⑪ b $(P) + 3H_2O$ ads ou dissous

T A B L E A U 3
==========

suivie de l'une des deux réactions de réduction électrochimique suivantes :

$$\{7a\} \quad 3H^+ + (HPO_3^{2-})_{ads} + 2e^- \rightleftarrows H_2O + (H_2PO_2^-)_{ads}$$

ou

$$\{9a\} \quad 5H^+ + (HPO_3^{2-})_{ads} + 3e^- \rightleftarrows (P)_{ads} + 3H_2O$$

la première pouvant être suivie de :

$$\{10\} \quad (H_2PO_2^-)_{ads} + 2H^+ + e^- \rightleftarrows (P)_{ads} + 2H_2O$$

qui doit, cependant, être difficile car nous n'avons pas décelé (chapitre III) de réaction avec $H_2PO_2^-$ fraîchement préparé.
Ces réactions conduisent à la formation de $(H_2PO_2^-)_{ads}$ ou $(P)_{ads}$.
La présence de ces deux dernières espèces ou de l'une seulement explique peut être aussi l'augmentation du champ coercitif.
Elle explique, en tout cas, les 1,5 % de phosphore dans le dépôt.
On ne peut choisir pour l'instant entre les deux hypothèses.

IV - 3.2. Tampon NH_4Cl. Phosphite en solution

Rappel des résultats pour les solutions B et E.

Paramètres	Sol. B	Sol. E
Poids de cobalt déposé en µg	800	620
Pourcentage de phosphore	0,52 %	0
Champ coercitif (oersteds)	270	110

Les résultats relatifs aux solutions contenant du phosphite de sodium (solution B) sont en tous points intermédiaires entre ceux relatifs aux solutions contenant du cobalt seul et ceux relatifs aux solutions contenant en plus de

l'hypophosphite de sodium. L'interprétation des résultats peut se faire de la même manière qu'au paragraphe précédent. Le Δe de la réaction :

$$\{5b\} \quad (HPO_3^{2-})_{\text{dissous}} + H_2O + Co^{2+} \rightleftarrows 2H^+ + Co\downarrow + (HPO_4^{2-})_{ads}$$

étant plus faible (500 mV), la réaction de dépôt chimique se fait moins bien et le poids total de cobalt déposé est inférieur (800 µg par rapport 1000 µg). La quantité d'ions $(HPO_4^{2-})_{ads}$ adsorbés étant plus faible, le pourcentage global de phosphore dans le dépôt l'est également.

Comme pour le cas précédent, nous avons vu (fig. 24, chapitre III) que la réduction électrochimique de l'espèce $(HPO_4^{2-})_{\text{dissous}}$ était possible. Il doit donc, à fortiori, en être de même pour l'espèce adsorbée :

$$\{7b\} \quad (HPO_4^{2-})_{ads} + 2H^+ + 2e^- \rightleftarrows (HPO_3^{2-})_{ads} + H_2O$$

Cette réaction peut elle-même être suivie ou non de la réduction de l'ion phosphite en hypophosphite (7a) ou en phosphore (9a). On peut aussi envisager la réduction directe de $(HPO_4^{2-})_{ads}$ en phosphore :

$$\{9b\} \quad (HPO_4^{2-})_{ads} + 7H^+ + 5e^- \rightleftarrows (P)_{ads} + 4H_2O$$

Comme dans le cas précédent, on ne peut pas déterminer laquelle des espèces $(H_2PO_2^-)_{ads}$ ou $(P)_{ads}$ se trouve à l'électrode. Mais, c'est bien l'une des deux ou les deux que l'on retrouve dans les 0,52 % de l'analyse. On ne peut pas dire non plus si ce sont elles qui sont responsables du fort champ coercitif.

En voltammétrie cyclique, nous avons vu que le phosphite dissous peut être réduit électrochimiquement. Il peut donc en être de même ici puisque cette espèce existe dans le bain. Elle doit cependant, beaucoup moins intervenir que la réduction de la même espèce adsorbée. Les deux réactions contribuent à la formation de $(HPO_2^-)_{ads}$ ou de $(P)_{ads}$.

IV - 3.3. Tampon acétique - hypophosphite en solution

Rappel des résultats obtenus à partir des solutions C et F.

Paramètres	Sol. C	Sol. F
Poids de cobalt déposé (µg)	590	620
Pourcentage de phosphore	3,7 %	0
Champ coercitif (oersteds)	70	105

Le fort pourcentage de phosphore, le faible poids de cobalt déposé et la faible valeur du champ coercitif, ne sont pas dûs à l'influence du tampon acétique sur le dépôt électrolytique de cobalt. En effet, avec les solutions E et F contenant du cobalt sans hypophosphite, les dépôts sont équivalents en champ coercitif et en poids, qu'il y ait ou non un tampon acétique (620 µg dans les deux cas).

La réaction éventuelle de dépôt chimique :

$$\{4a\} \quad H_2O + Co^{2+} + \underset{\text{dissous}}{(H_2PO_2^-)} \rightleftarrows 2H^+ + Co\downarrow + \underset{\text{ads}}{(H_2PO_3^{2-})}$$

a un Δe de 470 mV. Ce Δe est équivalent à celui de la réaction de réduction chimique par le phosphite de sodium à pH 8-9 (5b). Nous avions mesuré dans ce dernier cas un poids de cobalt relativement important (800 µg). Or, nous constatons qu'avec le bain étudié ici le poids de cobalt (590 µg) est légèrement inférieur à celui que l'on obtient à partir d'un bain sans hypophosphite (620 µg). Nous constatons également que le pourcentage de phosphore (3,7 %) est beaucoup plus important que celui analysé au paragraphe précédent (0,52 %).

Ces constatations font supposer un mécanisme différent de celui que l'on a avec des solutions tamponnées par NH_4Cl.

Le tableau 2 fait apparaitre que dans ces conditions de pH, la tension d'équilibre de la réaction :

$$\{11a\} \quad (H_2PO_2^-)_{dissous} + 2H^+ + e^- \rightleftarrows P_{ads} + 2H_2O$$

est supérieure à celle de toutes les autres réactions possibles ($e° = - 0,73$ V). Cette réaction doit concurrencer fortement d'une part, la réaction de dépôt chimique de cobalt (4a), d'autre part, la réaction de dépôt électrochimique de ce métal puisqu'elle consomme des électrons. Cela explique le faible poids de cobalt déposé.

Le tableau 2 montre également que dans le cas où il y a réduction chimique (et c'est possible puisque $\Delta e = 470$ mV) avec formation de $(H_2PO_3^-)_{ads}$, cette espèce peut également être réduite en hypophosphite {6a} ou en phosphore {8a} :

$$\{6a\} \quad (H_2PO_3^-)_{ads} + 2H^+ + 2e^- \rightleftarrows (H_2PO_2^-)_{ads} + H_2O$$

{8a} / suivie ou non de :

$$\{10\} \quad (H_2PO_2^-)_{ads} + 2H^+ + e^- \rightleftarrows (P)_{ads} + 2H_2O$$

Les tensions d'équilibre de ces réactions sont très proches de celles de {11a}. Elles doivent donc être en partie responsables du fort poids de phosphore observé.

En résumé, les réactions {8a} et {11a} consomment des électrons. Elles sont donc concurrentes des réactions {1} et {2}. La réaction {11a} fait diminuer la concentration de l'espèce réductrice $(HPO_2^-)_{dissous}$ à l'interface. Les réactions {11a} et {8a} conduisent à la formation de $(P)_{ads}$. Tout ceci explique le mauvais rendement en cobalt et la forte concentration en phosphore.

Avec cette solution nous avons également observé un fort dégagement d'hydrogène à la cathode. Cela a peut être pour conséquence de diminuer le nombre de sites H_{ads} disponible, ce qui risque de nuire au rendement de la réaction de dépôt chimique {4a} car il n'y aura plus de sites catalytiques H_{ads} en nombre suffisant. Les seuls sites disponibles sont consommés par la réaction de dépôt classique du cobalt {2} et {3}.

IV - 3.4. Tampon acétique - phosphite en solution

Rappel des résultats obtenus à partir des solutions D et F.

Paramètres	Sol. D	Sol. F
Poids de cobalt déposé (µg)	640	620
Pourcentage de phosphore	0,57 %	0
Hc	80	105

La tension de réduction de l'espèce $(H_2PO_3^-)_{dissous}$ est presque identique (- 0,74 V) à celle de réduction de $H_2PO_2^-$. On peut s'étonner alors que le pourcentage de phosphore dans le dépôt (0,57 %) soit très inférieur à celui du cas précédent. En fait, l'examen du tableau 2 montre que c'est la réduction de $H_2PO_4^-$ qui est la plus facile (E_o = - 0,64 V). Or, $(H_2PO_4^-)_{ads}$ ne peut exister que si le dépôt chimique se fait selon :

$$\{4b\} \quad (H_2PO_3^-)_{dissous} + H_2O + Co^{2+} \rightleftarrows 2H^+ + Co\downarrow + (H_2PO_4^-)_{ads}$$

Cependant le Δe de cette réaction est faible : 230 mV. C'est pourquoi, il est normal que le poids total de cobalt soit équivalent avec les solutions D et F : la quantité de cobalt chimique est très faible.

Nous remarquons, cependant, que ce poids est légèrement plus élevé avec $H_2PO_2^-$ au même pH. C'est peut être parce que la réduction de $H_2PO_4^-$ est facile, et particulièrement quand cette espèce est adsorbée, ce qui est le cas ici :

$$\{6b\} \quad (H_2PO_4^-)_{ads} + 2H^+ + 2e^- \rightleftarrows H_2PO_3^-{}_{ads} + H_2O$$

suivie de {8a} ce qui équivaut à :

$$\{8b\} \quad (H_2PO_4^-)_{ads} + 6H^+ + 5e^- \rightleftarrows (P)_{ads} + 4H_2O$$

Ainsi, ces réactions favorisent le dépôt chimique de cobalt qui doit quand même se faire malgré le faible Δe correspondant. En fait, c'est le même mécanisme qu'en présence de tampon NH_4Cl qui se produit dans ce cas.

En résumé, dans ce cas, il y a peu de dépôt chimique, mais les quelques ions $(H_2PO_4^-)_{ads}$ introduits par ce moyen sont réduits en P.

Remarquons enfin, que le phosphore peut être introduit aussi par la réaction de réduction de $(H_2PO_3^-)_{ads}$:

$$\{11b\} \quad (H_2PO_3^-)_{dissous} + 4H^+ + 3e^- \rightleftarrows (P)_{ads} + 3H_2O$$

On explique ainsi, malgré le peu de cobalt réduit chimiquement, que le pourcentage de phosphore obtenu (0,57 %) soit légèrement supérieur à celui observé à pH 9 avec la même solution.

IV - 3.5. Résumé des résultats obtenus

IV - 3.5.1. Dépôt de cobalt

Nous avons montré que le cobalt déposé cathodiquement à partir de solutions contenant des ions hypophosphite est obtenu par deux mécanismes distincts et simultanés.

a) Un dépôt "électrochimique"

Les réactions qui se produisent sont les mêmes que pour le dépôt de nickel[60]. Ce mécanisme qui fait intervenir H_{ads} est le seul qui intervienne lorsqu'il n'y a pas d'hypophosphite en solution.

b) Un dépôt "chimique"

L'ion Co^{2+} est réduit à l'interface par $(H_2PO_2^-)_{dissous}$. Grâce à cette deuxième réaction le rendement coulombique en cobalt est très supérieur à 100 %.

IV - 3.5.2. Obtention du phosphore dans le dépôt

Il faut distinguer deux mécanismes selon que la réaction de réduction électrochimique de l'hypophosphite est facile ou non.

Avec un bain tamponné par NH_4Cl, l'ion hypophosphite intervient d'abord en réduisant chimiquement les ions Co^{2+}. En plus de la formation de cobalt sur la cathode il y a un phénomène d'adsorption d'ions (HPO_3^{2-}). Ces ions, comme nous l'avons montré par chronopotentiométrie et par voltammétrie, peuvent ensuite se réduire électrochimiquement en une espèce phosphorée dont les analyses ne nous ont malheureusement pas permis de déterminer la forme. Notons cependant que l'examen de l'ensemble des réactions électrochimiques nous fait penser qu'il s'agit certainement de phosphore.

Insistons bien sur le fait que c'est grâce à la réaction chimique initiale de dépôt du cobalt que ce phosphore peut s'introduire dans le dépôt.

Nous avons également montré que dans un bain tamponné à pH 4,5, les ions $(H_2PO_2^-)_{dissous}$ peuvent être réduits directement. Cette réaction cathodique concurrence celle du dépôt électrochimique de cobalt et inhibe celle du dépôt chimique puisqu'elle fait diminuer la concentration $(H_2PO_2^-)_{dissous}$ interfaciale.

IV - 3.5.3. Influence de divers paramètres sur le champ coercitif

Nous avons établi que les ions hypophosphite participent à l'obtention d'un dépôt à fort champ coercitif à partir d'un bain tamponné par NH_4Cl. Par contre, lorsqu'on ajoute dans le bain un tampon acétique on obtient un dépôt dont le champ coercitif est faible, bien que le pourcentage en phosphore soit élevé.

La présence de phosphore dans le dépôt n'explique donc pas à elle seule l'intensité du champ coercitif obtenu à partir de bain contenant de l'hypophosphite sans tampon acétique.

Par contre, nous avons remarqué qu'il y avait une relation directe entre la quantité de cobalt "chimique" et l'intensité du champ coercitif. Il apparait qu'un fort champ coercitif est obtenu chaque fois que les conditions expérimentales favorisent la réduction des ions Co^{2+} par l'hypophosphite.

Les résultats moins bons obtenus par différents auteurs ayant utilisés des bains contenant du phosphite et non pas de l'hypophosphite s'expliquent très bien. Les données thermodynamiques montrent, en effet, que la réaction chimique de réduction du cobalt se fait moins bien à partir du phosphite qu'à partir de l'hypophosphite. La quantité de "cobalt chimique" est alors moindre, et le champ coercitif, quoique encore assez intense, est cependant nettement plus faible.

L'hypophosphite et le phosphite ne sont pas les seuls réducteurs utilisés. ELMORE et BAKOS ont utilisé du benzoate ; LUBORSKY a essayé tous les sels de la colonne VA (P, As, Sb, Bi) et VI B (Cr, Mo, W). D'après l'atlas Pourbaix, les sels ont la possibilité de réduire les ions Co^{2+}. Cependant, aucun auteur ne signale avoir obtenu un dépôt sans inclusion de l'additif. Ainsi, LUBORSKY a obtenu des alliages CoSb ou CoW dont les caractéristiques magnétiques étaient relativement supérieures à celles du cobalt pur. Mais le champ coercitif, en particulier, est malgré tout assez faible par rapport à celui d'un alliage Co-P. Il serait intéressant d'obtenir un dépôt chimique de cobalt en éliminant l'inclusion non magnétique. On pourrait alors déterminer si la présence de phosphore est indispensable à l'obtention d'un dépôt à fort champ coercitif.

Nous rappelons rapidement en annexe ce que l'on sait des origines possibles des champs coercitifs élevés dans les dépôts de cobalt. Notre travail laisse penser que dans le cas étudié, le champ coercitif est plutôt lié à la structure cristalline du cobalt qu'à la présence d'inclusions non magnétiques.

Il serait donc intéressant d'étudier le dépôt chimique de manière précise. Par ailleurs, une étude complète des propriétés cristallographiques et magnétiques des dépôts en couche mince est nécessaire pour compléter et confirmer les résultats obtenus dans le présent travail.

C O N C L U S I O N

Nous avons étudié le mécanisme de dépôt électrochimique des alliages Co-P. L'électrolyte utilisé contient de l'hypophosphite de sodium, mais nous avons montré qu'il n'est pas réduit directement ni sur cobalt, ni sur platine.
Par contre, nous avons observé que les solutions d'hypophosphite de sodium s'oxydent en vieillissant. Le produit d'oxydation est le phosphite qui, contrairement à l'hypophosphite, peut se réduire cathodiquement, et ceci est visible en chronopotentiométrie et en voltammétrie.

Par ailleurs, nous avons montré que lors de la formation de l'alliage Co-P, deux mécanismes simultanés provoquent un dépôt de cobalt. L'hypophosphite intervient directement dans le processus chimique en réduisant l'ion Co^{2+} si le pH cathodique est favorable.

Dans ces conditions, la présence de phosphore dans le dépôt doit résulter de l'adsorption d'une espèce phosphorée, éventuellement suivie de sa réduction électrochimique en phosphore.

Le champ coercitif de l'alliage Co-P obtenu n'est pas dû à la seule présence de phosphore, mais est lié au mode d'obtention du cobalt ; le dépôt chimique est en effet nécessaire à l'obtention d'un fort champ coercitif.

A N N E X E S

I - PROPRIETES ET UTILISATION DES COUCHES MINCES MAGNETIQUES

I - 1 Rappel sur le magnétisme

I - 1.1. Aimantation de petits domaines assimilables à un doublet magnétique

Un élément de volume de τ de masse m est assimilable à un doublet magnétique AA' de moment magnétique $\vec{M} = m\,\vec{AA'}$.

L'intensité d'aimantation $\vec{I}$ d'une masse aimantée est :

$$\vec{I} = \frac{d\,\vec{M}}{d\,\tau}$$

On distingue les matériaux dia et paramagnétiques d'une part, dont les caractéristiques sont :

$$\text{div}\ \vec{B} = 0$$

$$\vec{\text{rot}}\ \vec{H} = \vec{i}$$

$$\vec{B} = \mu\vec{H}$$

$\vec{B}$ = induction.

$\vec{H}$ = intensité du champ.

μ = perméabilité du matariau.

des matériaux ferromagnétiques. Soit un aimant soumis à un champ $\vec{Ho}$. Le champ résultant à l'intérieur du matériau vaut :

$$\vec{H} = \vec{Ho} + h$$

$\vec{h}$ étant le champ démagnétisant. $\vec{h}$ est de sens contraire à $\vec{Ho}$ pour les matériaux para et diamagnétiques et de même sens pour les ferromagnétiques.

Donnons quelques exemples de matériaux ferromagnétiques : gadolinium, fer, cobalt, nickel, acier, Fe_3O_4.

I - 1.2. Cycle d'hystérésis (fig. A-1)

Si on soumet un barreau à un champ $\vec{H}$, l'intensité d'aimantation $\vec{I}$ dans le barreau dépend à chaque instant des valeurs antérieures.

Cependant, si on se fixe une valeur supérieure du champ, + $\vec{H}o$ par exemple, et une valeur inférieure - $\vec{H}o$ par exemple, on observe après avoir effectué plusieurs va et vient la création d'un cycle reproductible, dit cycle d'hystérésis, la figure A-1 représente M = f(H).

On peut s'apercevoir que pour une certaine valeur de $\vec{H}$ l'aimantation ne varie plus, et garde une valeur $\vec{I}s$ dite "Intensité d'aimantation à saturation".

$\vec{I}r$ est l'intensité d'aimantation d'un barreau qui n'est plus soumis à un champ extérieur. C'est "l'intensité d'aimantation rémanente".

$\vec{H}c$ est la valeur minimum du champ nécessaire pour faire basculer l'aimantation d'une direction, dans la direction opposée. $\vec{H}c$ est très lié à l'énergie de déplacement des parois (voir I - 2.2.).

Lorsque l'on effectue un cycle d'hystérésis sur une particule soumise à un champ variant de Ho à - Ho, on récolte un travail :

$$\Sigma W = - \mu_o \tau S$$

$$S = \text{aire du cylce} = S(\vec{I}) \quad \text{car } \vec{I} = g(\vec{H})$$

On a fourni un travail (signe négatif).
On distingue les matériaux durs, dont la surface S est grande, des matériaux doux où S est faible. Les matériaux sont doux lorsque $\vec{I}r$ est faible ou lorsque Hc est faible.

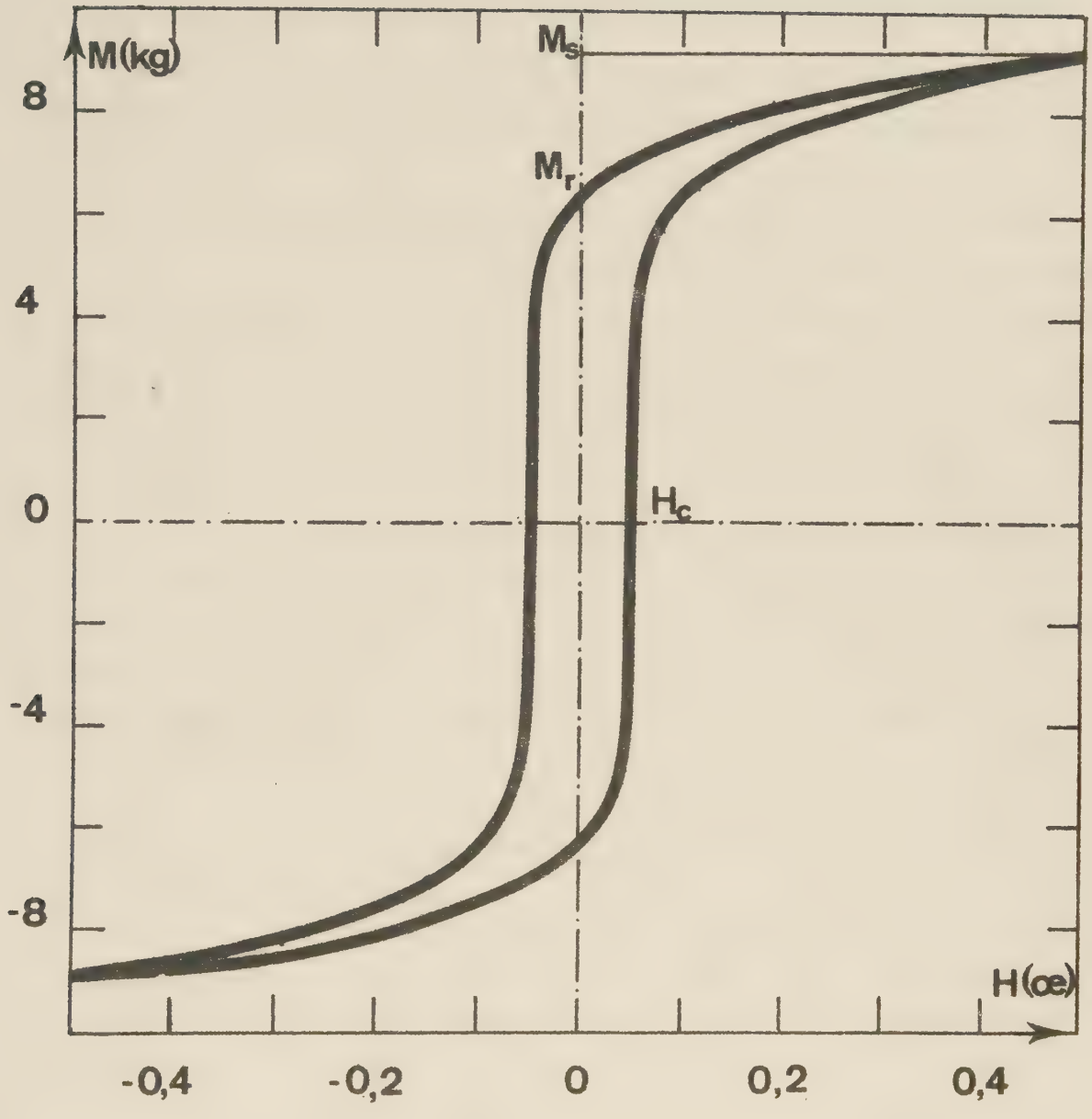


FIGURE A-1

CYCLE D'HYSTERESIS D'UN ECHANTILLON MASSIF DE PERMALLOY (78% de Nickel, 22% de Fer)

I - 2 Propriétés magnétiques des couches minces[40, 46, 49]

La plupart des recherches théoriques sur les couches minces concernent l'anisotropie magnétique uniaxiale.

I - 2.1. Domaines et parois dans les couches minces

Il existe pour les couches minces une épaisseur critique en deça de laquelle les domaines magnétiques ont une forme tout à fait particulière. Sur la figure A-2, nous avons schématisé les différentes structures possibles pour un film mince. Chaque vecteur représente l'aimantation spontanée du domaine.

L'énergie d'une structure de type 2-a est la plus basse tant que l'épaisseur e est supérieure à 3000 Å pour le fer et 800 Å pour le cobalt. Ces limites ont été calculées par KITTEL[50] et SILCOX[51]. Dans le cas d'épaisseur plus faible c'est le type 2-c qui est le plus stable. C'est une structure monodomaine.

Le type 2-b, sans domaine de fermeture, s'obtient pour des épaisseurs intermédiaires, dans le cas de fortes anisotropies cristallines.

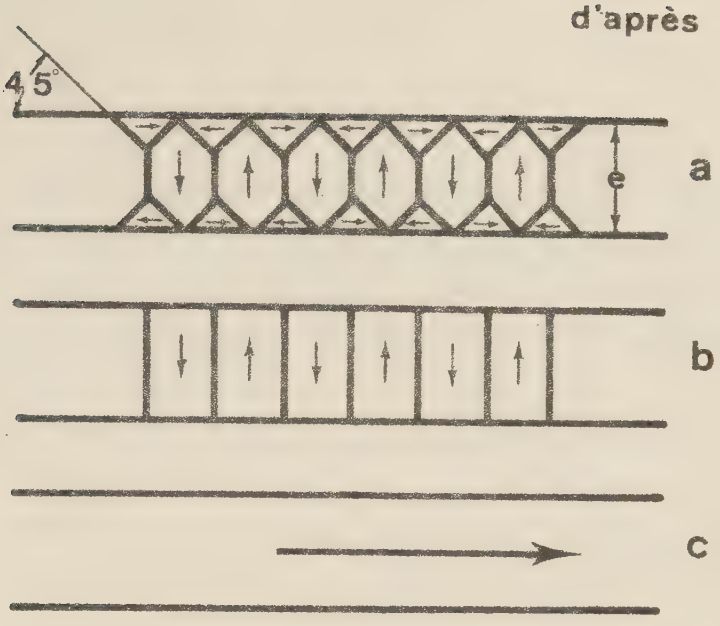
Si l'épaisseur et la forme des parois de domaines correspondent à un minimum de l'énergie libre, il en est de même pour l'orientation de l'aimantation à l'intérieur du domaine.

Dans les échantillons massifs l'aimantation tourne de manière à ce qu'elle soit toujours parallèle à un même plan contenant la paroi. Ce sont les "parois de BLOCH".

Dans les couches minces, il existe une épaisseur critique en dessous de laquelle les parois de BLOCH sont remplacées par des "parois de NEEL" où la rotation se fait dans le plan du film. Cette épaisseur critique a été évaluée à 100 Å par NEEL pour le fer. Elle est plus petite pour le cobalt.

Dans nos expériences, nous serons donc en présence de paroi de BLOCH avec un modèle de domaine 2-b ou 2-c.

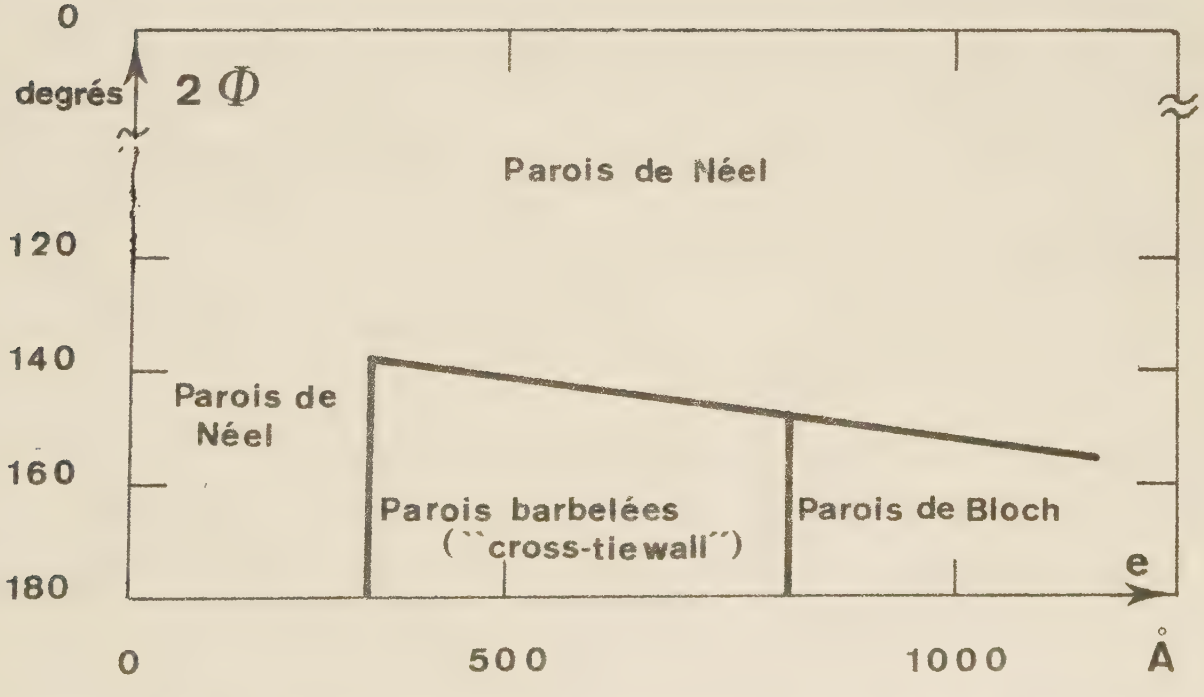
d'après Kittel



Différents types de structure en domaines d'un film mince ferromagnétique.

FIGURE A-2

d'après Middelhoek



Types de parois observées expérimentalement dans des films de permalloy, en fonction de l'angle de rotation et de l'épaisseur.

FIGURE A-3

Un traitement mathématique rigoureux conduit à une relation compliquée entre la largeur de paroi et l'épaisseur du film. Retenons que lorsque l'épaisseur du film mince croit, la largeur des parois de NEEL augmente alors que celle des parois de BLOCH diminue.

Cependant, pour des épaisseurs intermédiaires et supérieures à l'épaisseur critique, on a observé des parois d'un type différent. Elles sont appelées "parois barbelées" ou "cross-tie wall" constituées par des parois de BLOCH et de NEEL où les directions d'aimantation sont orientées alternativement dans un sens ou dans l'autre. Elles sont coupées en segments par des "traverses" ou "cross-wall". En fait, les segments sont des mélanges de parois de BLOCH et de NEEL. On peut tracer un diagramme sur le type de parois rencontré en fonction de l'épaisseur et de l'angle Φ de rotation de l'aimantation dans la paroi (fig. A-3).

I - 2.2. Axe facile, énergie d'anisotropie

Etudions les caractéristiques magnétiques d'un échantillon ferromagnétique constitué d'une couche mince de fer-nickel à 81-19. Ce film est formé de cristallites de 100 Å orientés parallélement au diamètre horizontal du dépôt circulaire (fig. A-4).

Par un moyen approprié on a analysé cet échantillon, on a obtenu :

$$H_k = 3 \text{ oe} \qquad H_c = 1 \text{ oe}$$

Pour définir les divers paramètres, rappelons la formulation des diverses énergies entrant en jeu. Energie de champ, magnétostatique, d'anisotropie et d'échange.

La densité d'énergie de champ E_H s'exprime :

$$E_H = \vec{H} \cdot \vec{M}$$

$\vec{M}$: vecteur aimantation.

$\vec{H}$: champ appliqué.

A cause des propriétés de l'échantillon, l'énergie peut dépendre de l'orientation de l'aimantation par rapport à un repère fixe sur l'échantillon.

Si les cosinus directeurs de $\vec{M}$ sont : α_1, α_2, α_3, on définit la densité d'énergie d'anisotropie par,

$$E_K = k.f\ (\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$$

avec k constante d'anisotropie et f fonction de la seule orientation de $\vec{M}$.

Les directions de $\vec{M}$ pour lesquelles E_k passe par un minimum sont dénomées axes de facile orientation ou "axes faciles".

Dans le cobalt hexagonal, il y a un seul axe facile (c'est l'axe AB de la figure A-4).

La direction de $\vec{M}$ pour laquelle E_k passe par un maximum est la direction de difficile aimantation ou "axe difficile".

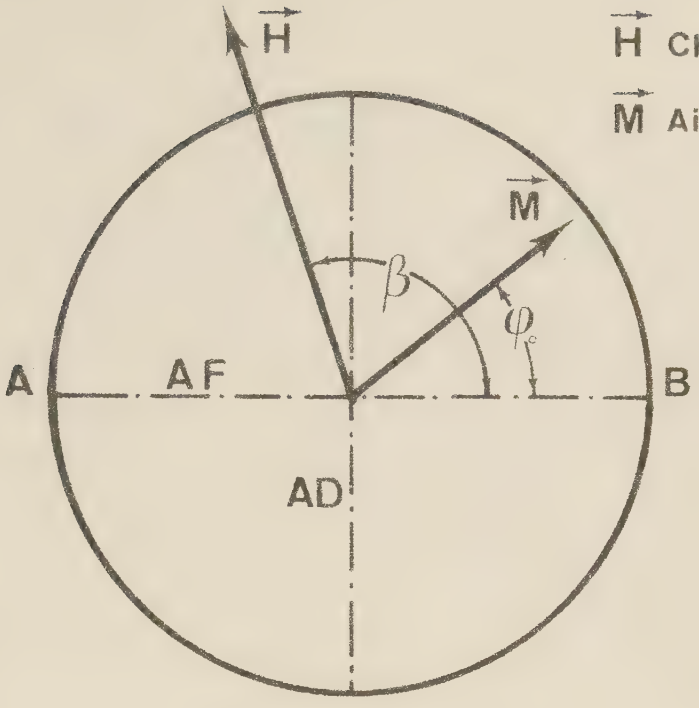
On définit enfin l'énergie magnétostatique :

$$E_{mag} = -\frac{1}{2}\ \vec{H}_{mag}.\vec{M}$$

où $\vec{H}_{mag}$ est le champ interne crée par la formation de dipoles magnétiques à l'intérieur de l'échantillon, sous l'influence du champ extérieur et l'énergie d'échange :

$$E_{éch} = \frac{A}{M^2}\ |\nabla\vec{M}|^2$$

avec A = constante d'échange.



$\vec{H}$ Champs appliqué

$\vec{M}$ Aimantation

AF Axe facile

AD Axe difficile

FIGURE A-4

Schéma d'un film ferromagnétique dont l'anisotropie uniaxiale est typique.

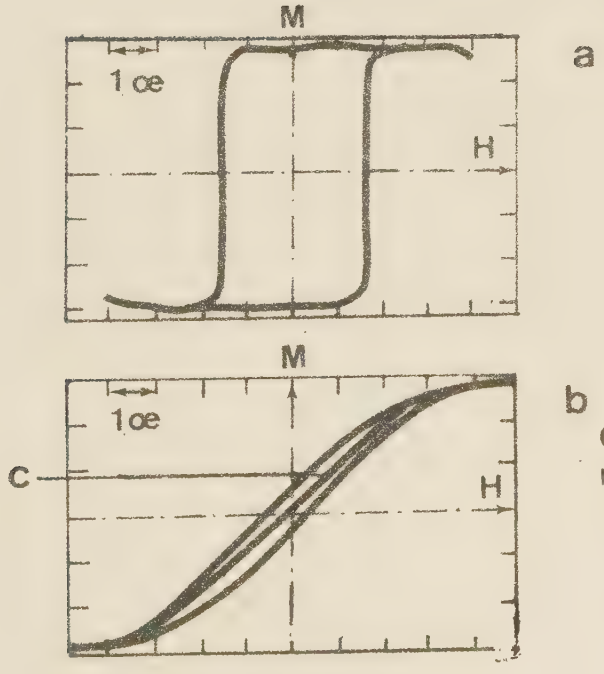


FIGURE A-5

Cycle d'hystérèsis d'un fil recouvert de Fe -Ni selon:
a) l'axe facile
b) l'axe difficile

I - 2.3. Champ d'anisotropie H_k

Soit la figure A-4, nous voyons que $\Phi_o = (\vec{AB}, \vec{M})$ et $\beta = (\vec{AB}, \vec{H})$ avec $\vec{H}$ champ interne appliqué. Dans le cas du film de Fe-Ni mince l'anisotropie magnétique est dûe à la forme de l'échantillon. Aussi, la distribution des charges magnétiques à la surface du plan dépend de l'orientation de $\vec{M}$ (qui est supposée uniforme à la surface du film). Ces charges créent un champ $\vec{H}_{mag}$ fonction aussi de $\vec{M}$.

On peut montrer que pour un plan élliptique $\vec{H}_{mag}$ est constant et vaut $\vec{H}_{mag} = - N \vec{M}$ ou N est le facteur démagnétisant. Avec un tel plan, on peut trouver :

$$E_k = \frac{1}{2} N M^2$$

Si nous revenons à notre exemple, nous aurons :

$$E_{tot} = k_u \sin^2\phi_o - H M \cos(\beta - \phi_o)$$

où k_u est la constante d'anisotropie uniaxiale. On a un extremum d'énergie pour $\frac{\partial E_{tot}}{\partial \phi_o} = 0$.

Si nous définissons $H_k = \frac{2k_u}{M}$, pour $\beta = \frac{\pi}{2}$, on aura : $\sin \phi_o = \frac{H}{H_k}$.

Quand H augmente de 0 à H_k, ϕ_o augmente jusqu'à ce que $H = H_k$. $\vec{M}$ et $\vec{H}$ sont parallèles à ce moment $\vec{M}$ reste dans cette direction même si $\vec{H}$ augmente. H_k est donc le champ minimum nécessaire pour faire basculer l'aimantation de la direction facile à la direction difficile.

I - 2.4. Rectangularité du cycle d'hystérésis

Sur la figure A-5a, nous voyons un cycle remarquable par le rapport élevé entre la valeur de l'intensité d'aimantation à saturation et l'intensité d'aimantation rémanente. Le rapport :

$$R = \frac{I_s}{I_r}$$

mesure par définition la rectangularité du cycle d'hystérésis tracé le long de l'axe facile.

Une bonne rectangularité entend que l'aimantation a presque complétement basculée lorsque le champ excitateur H a atteint la valeur H_c.

I - 2.5. Mesure de H_c et H_k

Nous avons vu que H_c, qui est le champ coercitif, peut se lire sur un cycle d'hystérésis.

Si l'on observe un échantillon au microscope électronique de LORENTZ, on voit pour une valeur de H égale à $- H_c$ se former un petit domaine ou $\vec{M}$ est antiparallèle. En fait, on distingue une bande de domaine. Les parois de ce domaine se propagent ensuite sur tout l'échantillon.

Pour obtenir la valeur de H_k, on trace le cycle d'hystérésis "difficile" (fig. A-5b). La ligne (c) à l'intérieur de ce cycle est obtenue pour une valeur d'excitation du champ $\vec{H}$ minimum pour que I atteigne la valeur I_r. On obtient ainsi la valeur de H_k.

I - 2.6. Etude du fort champ dans les couches minces de Co-P

Les théories et les interprétations du fort champ coercitif dans les couches minces de Co-P ne sont pas claires et sont souvent contradictoires.

Un point commun entre les différents auteurs réside dans le rapport évident entre le champ coercitif et l'anisotropie magnétocristalline. On trouve toujours une forte proportion de phase hexagonale compacte dans les couches de Co-P.

I - 2.6.1. Anisotropies

On a vu que dans le cas le plus favorable du monocristal, le champ coercitif (H_c) est égal au champ d'anisotropie (H_k). En pratique H_c est toujours inférieur à H_k.

L'anisotropie joue donc un rôle essentiel dans l'obtention de forts champs coercitifs. Elle a deux origines principales.

1) Anisotropie de forme

Un exemple de ce type d'anisotropie est un dépôt en couche mince dont les grains sont très allongés. L'aimantation dans le grain tend à prendre la direction de l'axe le plus long du grain. En effet, le champ démagnétisant est très intense dans la direction transversale.

2) Anisotropie magnétocristalline

Elle provient de la structure micrographique du dépôt. Pour le cobalt on peut calculer les valeurs théoriques de H_k. Dans le cas du cubique face centrée et de l'hexagonal compact :

C.F.C. $\quad H_k \simeq 600$ oe

H.C. $\quad H_k \simeq 6000$ oe

I - 2.6.2. Renversement de l'aimantation

On sait que le champ coercitif représente le champ minimum qu'il faut imposer à la couche pour renverser l'aimantation. Ce renversement peut se faire dans un domaine magnétique de deux manières.

1) Par rotation de l'aimantation dans le plan. Le champ nécessaire est alors H_r.

2) Par déplacement de paroi dans le plan. Le champ nécessaire est H_w.

Sans entrer dans les détails, on peut préciser que dans le deuxième cas, il faut tenir compte aussi du champ $H_{nucléation}$ nécessaire à la formation d'un petit domaine magnétique où l'aimantation est de sens opposée au reste de la couche. On prend alors la plus grande valeur de H_w, $H_{nucléation}$ comme champ de déplacement de paroi.

Dans le cas d'un monocristal monodomaine, on aura :

$$H_k = H_r$$

ou

$$H_k = \text{le plus grand } (H_w, H_{nucléation})$$

I - 2.6.3. Recherche d'un modèle pour Co-P

Signalons tout d'abord qu'aucun modèle parfait n'est concevable. On aura toujours pour le basculement de l'aimantation un mélange de rotation et de déplacement de paroi.

Supposons, en effet, que l'aimantation bascule par rotation dans une couche mince de Co-P. On a au mieux $H_c = H_k$. Or, comme H_k théorique = 6000 oe, on a $H_c << H_k$. Le modèle est donc inexact.

Si on envisage un déplacement de paroi, il faut supposer que ces parois soient bloquées car en général $H_w << 1200$ oe. La paroi peut être, en effet, ancrée par des perturbations magnétiques. NEEL[41] a étudié très à fond les problèmes de perturbation dans l'aimantation.

Origine des perturbations de l'aimantation

1) Causes de dispersion

Ces causes tendent toutes à augmenter le champ coercitif.

- Dans le cas d'un polycristal, l'anisotropie magnétocristalline joue un grand rôle, car l'axe d'anisotropie variant d'un grain à l'autre, l'aimantation change de direction.

- Dans le cas d'un dépôt avec impureté, il existe des contraintes, à la surface du dépôt lors de l'électrolyse et après celle-ci. Cela se traduit par un effet de "magnétostriction".

- Enfin, le module de $\vec{M}$ peut varier d'un domaine à l'autre.

Ces causes de dispersion font toutes varier l'aimantation à la surface de la couche. Donc, il apparait des charges magnétiques car :

$$\rho = \text{div } \vec{M}$$

Or, ce sont ces charges qui bloquent la paroi. Cependant, il faut tenir compte de la "longueur d'onde de la perturbation", c'est à dire de la taille du grain. Car la perturbation qui se produit autour d'une valeur moyenne a pour dimension élémentaire la taille du grain. La taille du grain doit être moyenne car si le grain est trop grand, il y aura plusieurs parois dans le grain, si le grain est trop petit, la largeur de paroi sera supérieure à la taille du grain et on n'aura pas ancrage de la paroi.

La dimension théorique pour obtenir un blocage est de 1000 Å.

2) Causes d'alignement

Cependant, il existe des causes d'alignement des aimantations entre les domaines, ce qui tend à diminuer la perturbation, donc à diminuer H_c.

- L'énergie d'échange est importante à courte distance, donc si la taille du grain est petite.

- Le couplage magnétostatique dépend du champ démagnétisant. Celui-ci est, en gros, proportionnel au carré de l'aimantation et à l'épaisseur. C'est pourquoi, le champ coercitif diminue avec l'aimantation à saturation et l'épaisseur.

En résumé, pour avoir un fort champ coercitif il faut :

1) H_k élevé,
On doit déposer la phase hexagonale compacte.

2) Taille du grain,
Il faut que les grains soient ni trop gros, ni trop petits. La taille optimale est 1000 Å.

3) Epaisseur pas trop élevée (< 5000 Å).

I - 3 Utilisation des mémoires à fort champ coercitif : les disques et les rubans

Les couches minces à fort champ coercitif ont été utilisées souvent depuis 1950. Leur emploi est en effet possible dans les mémoires de masse à disques ou à bandes magnétiques.

On se rend compte que dans ces mémoires de stockage, l'information enregistrée est difficilement effacée, du fait de la force du champ coercitif, donc de l'énergie nécessaire pour faire basculer l'aimantation. Au contraire, dans les mémoires à fils l'information est facilement effacée. Aussi sont-elles utilisées comme mémoire rapide de calcul, mais de faible densité de point mémoire au cm^2.

Les couches minces à fort champ vont remplacer les revêtements d'oxyde de fer actuellement utilisés dans la plupart des cas. Leur gamme de propriétés est plus étendue et l'industrialisation de leur fabrication est simple. Les travaux du laboratoire[42] ont permis de montrer que en plus des méthodes chimiques et électrochimiques, on pourrait fabriquer par dépôt sous vide des couches minces magnétiques à fort champ coercitif et dont les caractéristiques magnétiques sont excellentes[43, 44, 45].

II - MESURES DES PROPRIETES MAGNETIQUES - HYSTERESISCOPE

Les mesures du champ coercitif et de l'aimantation à saturation ont été faites au moyen d'un hystérésiscope. Nous possédions pour cela deux montages identiques dans leur principe, mais un peu différents dans leur gamme d'utilisation. Un hystérésiscope à prélèvement local (schéma A-9) et un hystérésiscope pour lame de verre chrome-or (fig. A-10). Examinons le principe de l'appareil.

II - 1 Tracé des cycles d'hystérésis

L'appareil utilisé qui est un traceur de cycle est appelé hystérésiscope. Le principe en est le suivant.

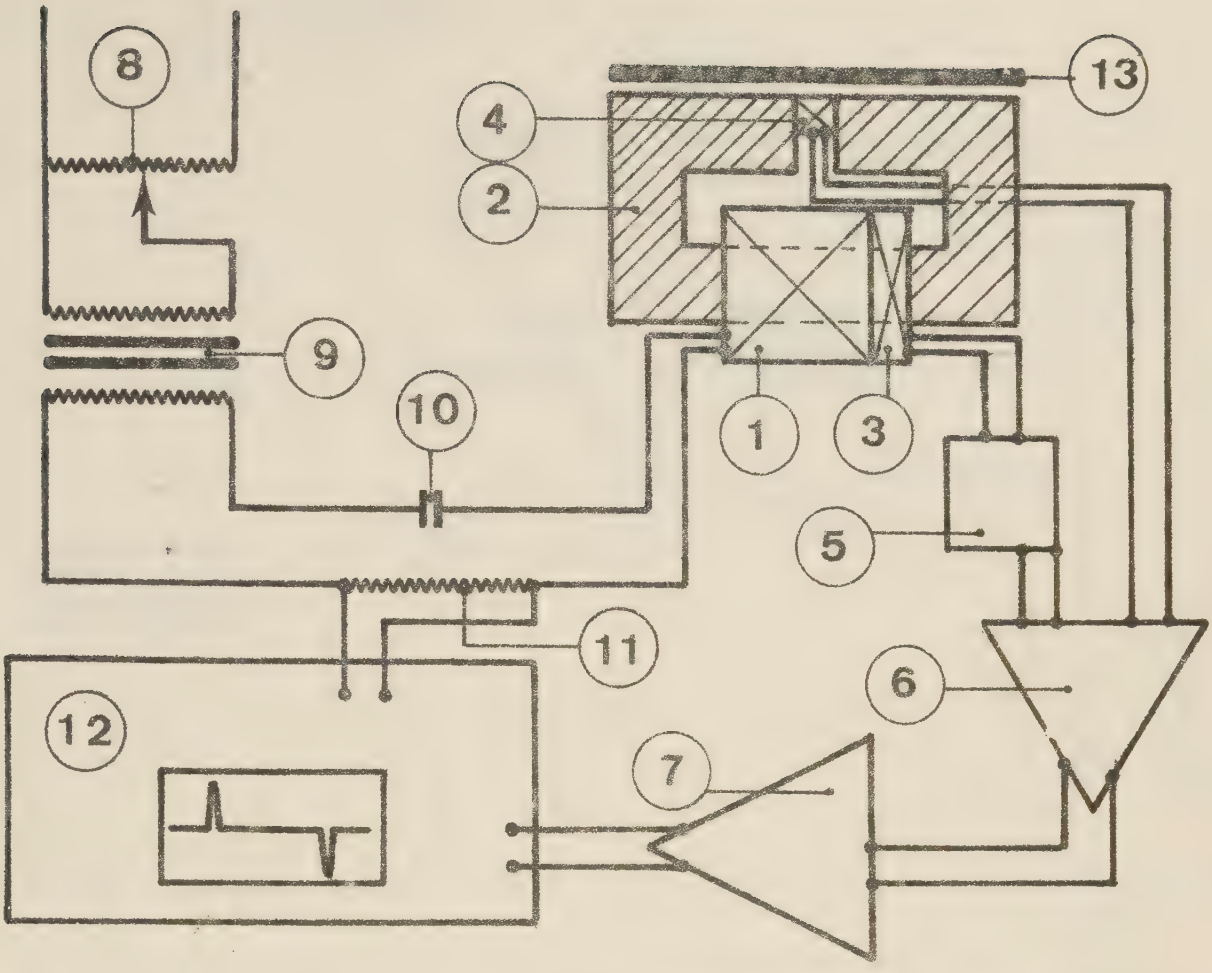
On intégre la force électromotrice $e = -\frac{d\phi}{dt}$ induite par la variation d'aimantation d'une couche mince soumise à un champ alternatif H d'un solenoïde. On obtient alors la courbe $\phi = \phi\ (H)$, c'est à dire le cycle d'hystérésis lui-même, qui est observé sur l'écran d'un oscilloscope.

Les caractéristiques de notre appareil sont les suivantes :

- fréquence d'utilisation : 50 Hz le circuit étant accordé sur la fréquence,

- amplitude maximum du champ d'excitation : H = 1900 oersteds. La valeur du champ est proportionnelle à la tension aux bornes d'une résistance sans self-induction en série avec le bobinage du solénoïde. Le coefficient de proportionnalité a été fixé grâce à un gaussmètre à effet Hall qui est précis à 3 %.

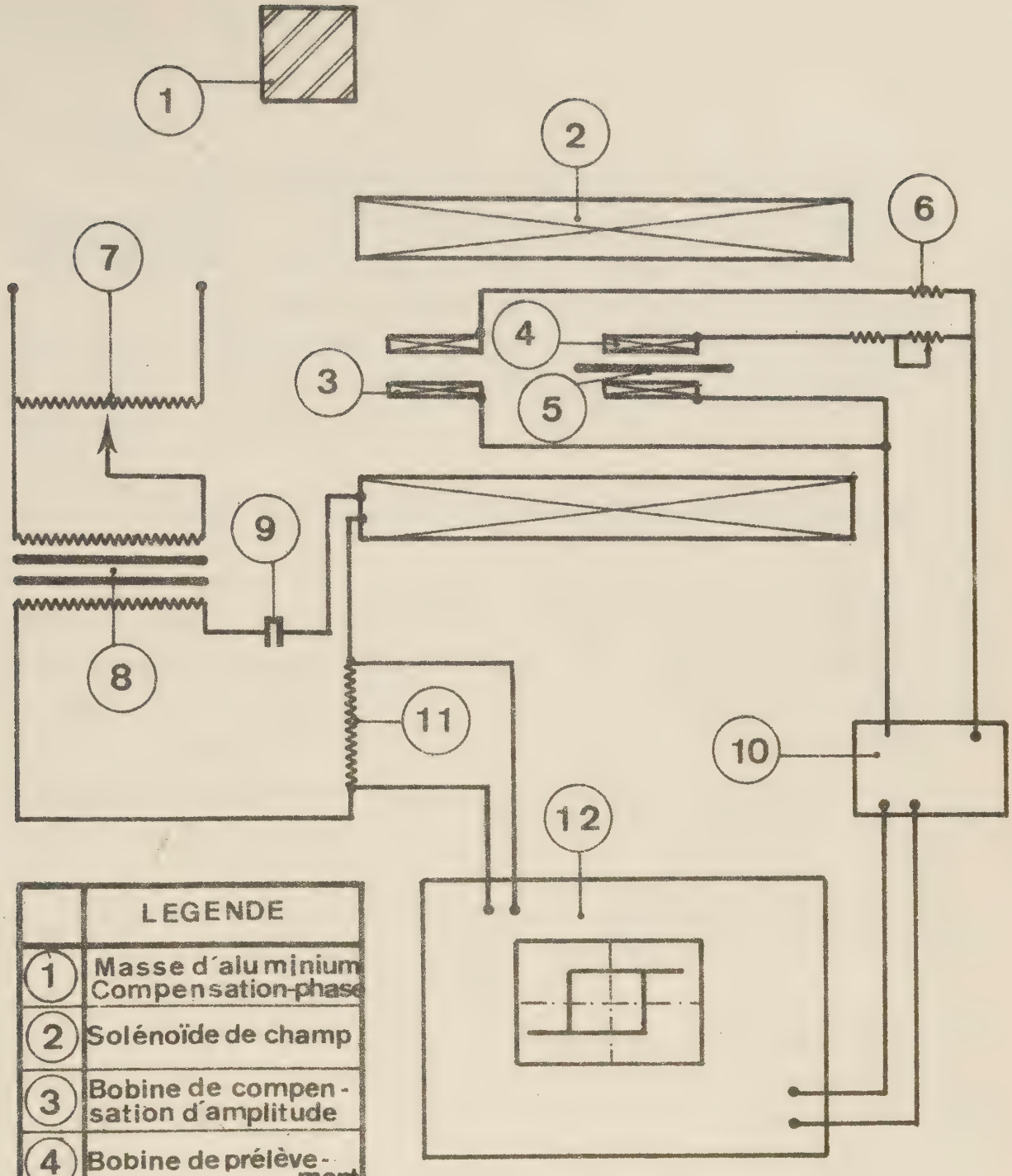
La compensation du signal induit par le champ d'excitation est assurée par une bobine dont la self-induction est supérieure à celle de la bobine de prélèvement, que l'on déplace dans la zone de champ non uniforme à une extrêmité du solénoïde.



	LEGENDE		LEGENDE
1	Bobine de champ	8	Variac
2	Circuit magnétique	9	Transformateur d'isolement et abaisseur de tension
3	Bobine de compensation	10	Capacité d'accord
4	Bobine de prélèvement	11	Résistance de prélèvement
5	Déphasage et réglage d'amplitude du signal de compensation	12	Oscilloscope X-Y
6	Compension	13	Matériau magnétique
7	Amplificateur de BP)100Hz20 KHz(		

FIGURE A-9

Schéma d'un hystérésiscope à prélèvement local



	LEGENDE
1	Masse d'aluminium Compensation-phase
2	Solénoïde de champ
3	Bobine de compen-sation d'amplitude
4	Bobine de prélève--ment
5	Matériau magnétique
6	Résistances de compensation
7	Variac
8	Trransformateur d'isolement
9	Capacité d'accord
10	Intégrateur
11	Résistance de prélèvement
12	Oscilloscope X-Y

FIGURE A-10

Schéma d'un hystérésiscope pour lames «verre-chrome-or»

La compensation du déphasage entre le champ d'excitation et le signal se fait en déplaçant une masse métallique non magnétique proche du solénoïde.

La forme du cycle est très sensible à l'ajustement de ces compensations. Au delà de 800 ou 900 oersteds, l'ajustage doit être constant en raison de la déformation thermique du solénoïde.

II - 2 Mesures des propriétés magnétiques des lames minces

Nous donnons dans le tableau 1 les résultats obtenus pour l'hystérésiscope à lame de verre chrome-or. La longueur et l'épaisseur minimum des lames que l'on peut introduire dans la bobine est de 26 mm et 1 mm. La sensibilité de l'appareil est voisine de 50 Å de cobalt dans les champs forts et de 20 Å dans les champs faibles pour une lame de longueur supérieure à 50 mm et de largeur 14 mm.

II - 2.1. Utilisation du signal avant intégration : mesure du champ coercitif et de l'intervalle de renversement

Il est commode et finalement plus précis d'identifier le champ coercitif au champ pour lequel la variation d'aimantation est maximum, et de mesurer la distance entre les deux pics du signal non intégré. C'est une distance qui est presque indépendante du réglage des compensations et peut être mesurée à 2 %.

De plus, la largeur du pic dépend de l'intervalle du champ nécessaire au renversement de l'aimantation. C'est donc une autre grandeur qui permettrait de caractériser la forme du cycle d'hystérésis.

II - 2.2. Mesure de l'aimantation à saturation

Pour des lames assez longues (nous avons utilisé exclusivement des lames de un pouce par deux pouces), le flux prélevé est proportionnel au produit de l'aimantation parallèle à l'axe de la bobine par la largeur et l'épaisseur de la couche magnétique. On peut donc après étalonnage de l'appareil déterminer l'une de ces trois grandeurs, en particulier, l'aimantation si l'on connait les deux autres.

II - 2.2.1. Erreurs de mesure

En pratique, les erreurs de lecture sur l'enregistreur et l'indétermination du cycle conduisent à des incertitudes équivalentes à 50 Å d'imprécision sur l'épaisseur d'une couche de cobalt pur.

Cette épaisseur est mesurée à 20 Å près dans le "Tally-Step", l'incertitude sur la valeur de l'aimantation ne peut donc être inférieure à 10 %. Cette incertitude diminue au delà de 700 Å, mais reste conséquente à 1000 Å.

Mais il faut encore que le champ coercitif soit inférieur à 600 oersteds. Cela est le cas pour des épaisseurs de cet ordre.

II - 2.2.2. Etalonnage de l'appareil

On a mesuré tout d'abord les flux de couches minces de fer, de nickel et de cobalt d'épaisseur déposés par évaporation sur des lames de verre de 25 × 500 mm^2. Nous avons trouvé que ces flux étaient dans le rapport des aimantations spontanées de ces corps purs à l'état massif. Puis, nous avons mesuré le flux d'une couche de Permalloy (Fe-Ni) de même dimension dont l'aimantation avait été mesurée par résonnance ferromagnétique. Ceci nous a permis de vérifier l'identité entre les aimantations des couches précédentes et celles des corps purs correspondants.

L'imprécision de cet étalonnage conduit à une erreur systèmatique que nous estimons au plus égale à 5 % de la valeur mesurée.

II - 2.3. Mesure du rapport I_r/I_s

Nous avons en général, des matériaux dont les cycles d'hystérésis ont un rapport $I_r/I_s > 0,7$. Or, l'incertitude sur la forme exacte du cycle est grande à cause des compensations qui empêchent d'apprécier la variation du cycle. Ainsi, l'appareil précédent n'est pas utilisable.

De plus, l'intensité de champ nécessaire pour avoir la saturation complète valant souvent plusieurs fois le champ coercitif, on excède parfois les possibilités du solénoïde.

Il aurait été possible de faire ces mesures au Magnétimètre vibrant, RANDET avait cependant remarqué l'imprécision de cette méthode. Voilà pourquoi, nous n'avons pas voulu faire figurer dans nos résultats les chiffres concernant le rapport I_r/I_s [42].

III - PREPARATION DES SUBSTRATS "VERRE-CHROME-OR"

Nous disposions au sein du laboratoire de cuve à électrolyse bien thermostatée et adaptée aux lames de verre-chrome-or. Par ailleurs, il était aisé et peu coûteux de réaliser de tels échantillons. Enfin, on savait que l'or faciliterait, peut être par épitaxie,la croissance hexagonale du cobalt-phosphore. Nous avons donc réalisé tous nos dépôts en solutions concentrées sur de tels substrats. Les couches de chrome et d'or sont réalisées par dépôts sous vide.

III - 1 Descriptif du groupe à vide (fig. A-11)

On peut au moyen d'un groupe de pompage classique, comprenant une pompe à palette et une pompe à diffusion d'huile, établir une pression de gaz comprise entre 5 10^{-6} Torrs et 10^{-6} Torrs.

III - 1.1. Mise en dépression

Le pompage se fait d'abord à l'aide d'une pompe à palette dite "pompe primaire" (1). Pour éviter tout refoulement, on dispose au début du circuit une vanne anti-retour (2), cette dernière évite lors des coupures de courant, ou de toute autre cause d'arrêt de pompage, une remontée d'huile vers les basses pressions, donc vers l'enceinte à vide et la pompe secondaire.

Une jauge PIRANI (3) ou jauge primaire, mesure le vide primaire dans le circuit. Deux vannes permettent de mettre la cloche sous vide primaire (4) ou sous vide secondaire (5).

Dans le circuit secondaire, une "réserve de vide" (6) fait écran entre la vanne et la pompe à diffusion dite "pompe secondaire" (7). La "vanne baffle" (8) enfin permet d'éviter toute erreur de manipulation avant l'amorçage de la pompe secondaire. Elle met en communication pompe secondaire et enceinte à vide (9). Il existe aussi deux prises d'air permettant de remettre l'enceinte à la pression atmosphérique. L'enceinte à vide dispose

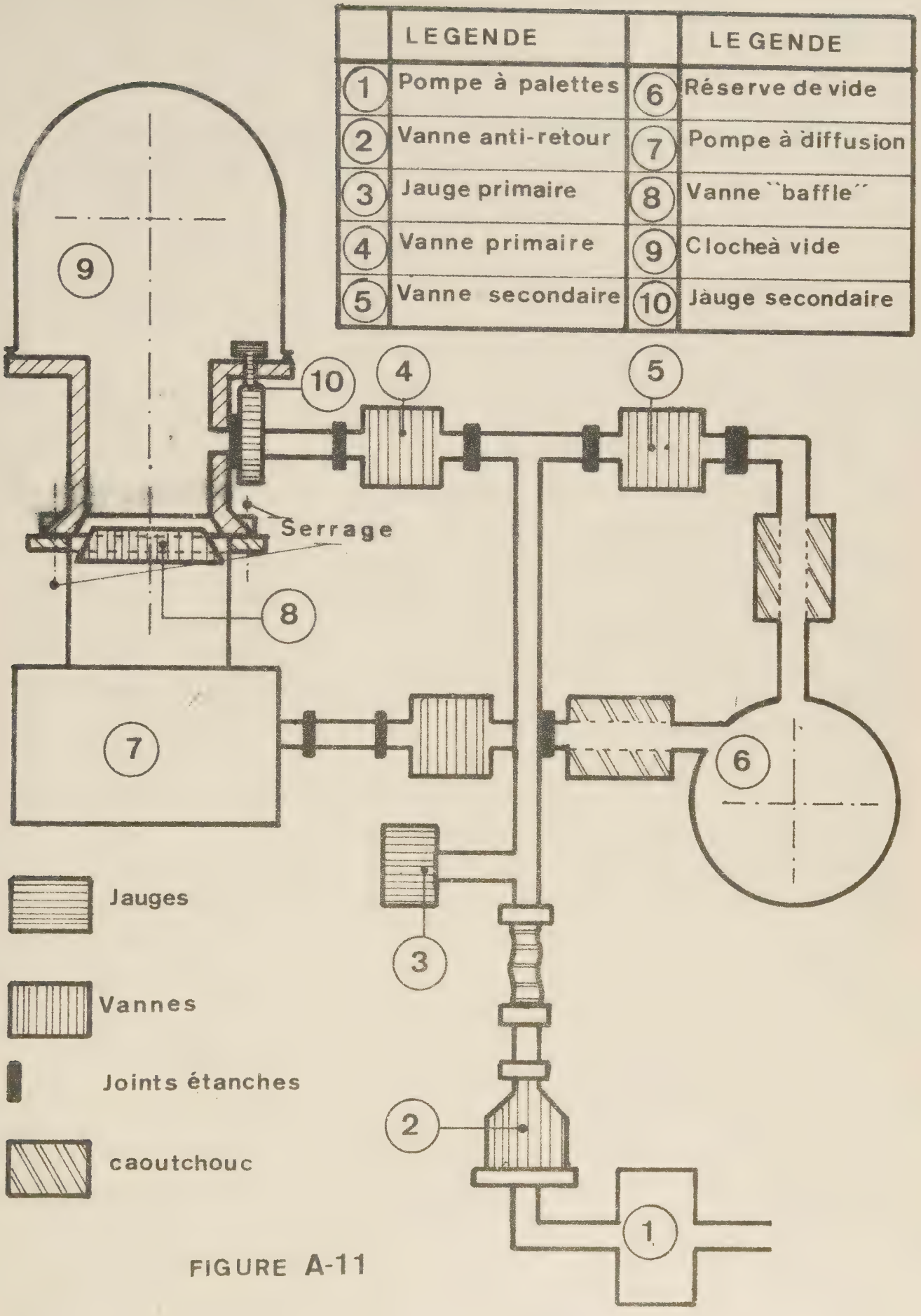


FIGURE A-11

Schéma synoptique d'un groupe à vide

enfin, d'une jauge secondaire amorçable elle aussi à 10^{-2} millimètres de mercure (10).

III - 1.2. Evaporateur

Il existe dans la cloche tout un ensemble de mesure et de régulation.

Sur le platine est disposé un four qui permet de chauffer par rayonnement les substrats, dont la température est mesurée par un thermocouple situé au-dessus des lames de verre. Ce thermocouple est relié à un Pyrectron classique qui régule la température des lames de verre.

A proximité des lames, on peut installer un barreau de verre, métallisé à ses extrêmités, entre lesquelles on mesure la variation de résistance dûe au dépôt progressif du métal. Cette mesure de résistance pilote si l'on veut la vitesse d'évaporation et permet de préselectionner l'épaisseur évaporée. La mesure de résistance étant enregistrée sur un "Mini Pont", on peut couper manuellement cette évaporation une fois l'épaisseur désirée atteinte.

L'évaporateur se compose de deux paires de plots dans lesquels on fait passer le courant. Entre ces plots on dispose une barquette où repose le métal à évaporer. On peut ainsi évaporer successivement le chrome et l'or en commutant simplement l'alimentation des plots.

III - 2 Réalisation d'un dépôt

III - 2.1. Préparation des lames de verre

Les lames de verre qui vont servir de substrat ont été choisies après de multiples essais au L.E.T.I.. Les lames sélectionnées sont en verre "Corning". Elles ont entre 0,25 et 0,35 millimètre d'épaisseur et leur planéité moyenne est excellente.

L'introduction dans l'enceinte et la pose sur le porte échantillon, se fait sous hotte de manière à éviter toute poussière et toute trace de doigt. Les recherches d'un solvant ne laissant pas de trace et de chiffons antistatiques sont difficiles. Les résultats obtenus ne sont pas encore satisfaisants.

III - 2.2. Evaporation

Elle se fait en deux temps. On dépose tout d'abord 300 Å de chrome. Puis, sans sortir les lames et en restant toujours sous vide secondaire, ce qui permet d'éviter théoriquement toute oxydation du chrome et une meilleure adhérence de la couche suivante, on dépose 1000 Å d'or ou de cuivre selon les cas.

Les fils de chrome reposent dans une barquette en tantale, le fil d'or ou de cuivre est serti dans une barquette en molybdène. Ces métaux ont un point de fusion assez haut pour ne pas fondre lorsqu'ils sont traversés par les forts courants nécessaires à la fusion et à l'évaporation de l'or ou du cuivre. Le chrome nécessite un courant légèrement moins fort, en fait, il se sublime avant de fondre complétement.

Nos évaporations ont été faites dans un groupe EDWARDS datant déjà de quelques années, mais le laboratoire dispose maintenant d'un groupe ALCATEL à séquence de mise en dépression entièrement automatique. Dans ce dernier groupe la mesure d'épaisseur se fait en mesurant la variation de fréquence de vibration d'un cristal. Celle-ci varie avec l'épaisseur de métal déposée à sa surface.

LISTE DES FIGURES ET TABLEAUX

Pages

- Fig. 1 : Cycle d'hystérésis d'une couche mince de Co-P. 10

- Fig. 2 : Courbe i = f(t) à potentiel constant. 17

- Fig. 3 : Chronoampérométrie linéaire et cyclique ; potentiel imposé en fonction du temps. 17

- Fig. 4 : Courbe i = f(E) en voltammétrie linéaire. 17

- Fig. 5 : Photo du porte échantillon du "test-point". 19

- Fig. 6 : Photo du solénoïde de l'hystérésiscope à lame mince. 19

- Fig. 7 : Schéma d'un tube à dégagement. 21

- Fig. 8 : Schéma du montage électrique. 25

- Fig. 9 : Schéma du limitateur de tension. 28

- Fig. 10 : Dépôts sur lame de "verre-chrome-or". 34

- Fig. 11 : Courbe e = f(t) ; décharge de Co^{++} sur platine. 36

- Fig. 12 : Dépôt de cobalt sur platine. 37

- Fig. 13 : Courbe e = f(t) ; décharge de Co^{++} sur cobalt. 38

- Fig. 14 : Décharge de Co^{++} sur cobalt. Electrode maintenue dans $H_2PO_2^-$ vieillie à - 1 volt E.C.S.. 40

- Fig. 15 : Courbe e = f(t) à pH 5 sur électrode de platine. Solutions de $H_2PO_2^-$ vieillie et fraîche. 41

Pages

- Fig. 16 : Courbe e = f(t) à pH 5 sur électrode en cobalt. Solution de $H_2PO_2^-$ vieillie. 42

- Fig. 17 : Courbe e = f(t) à pH 2 sur électrode en platine. Solutions $H_2PO_2^-$ fraîche et vieillie. 44

- Fig. 18 : Courbe e = f(t) à pH 2 sur électrode en cobalt. Solution de $H_2PO_2^-$ vieillie. 45

- Fig. 19 : Courbes i = f(e), solutions de NaCl pur. 47

- Fig. 20 : Courbe i = f(e), solutions NaCl + $CoCl_2 6H_2O$. 49

- Fig. 21 : Courbe i = f(e), solutions $NaH_2PO_2H_2O$ + NaCl. 51

- Fig. 22 : Courbe i = f(e), solutions NaCl + $NaH_2PO_2H_2O$ + $CoCl_2 6H_2O$. 53

- Fig. 23 : Courbe i = f(e), solutions NaCl + $Na_2HPO_3 5H_2O$. 54

- Fig. 24 : Courbe i = f(e), solutions NaCl + $Na_2HPO_4 12H_2O$. 56

- Fig. 25 : Courbe i = f(e), solutions NaCl + tampon acétique. 57

- Fig. 26 : Diagramme d'équilibres tension-pH du système phosphore-eau à 25 C. 61

- Fig. A-1 : Cycle d'hystérésis d'un échantillon massif de permalloy (78 % de nickel, 22 % de fer). 83

- Fig. A-2 : Différents types de structure en domaines d'un film mince ferromagnétique. 85

- Fig. A-3 : Types de parois observées expérimentalement dans des films de permalloy, en fonction de l'angle de rotation et de l'épaisseur. 85

Pages

- Fig. A-4 : Schéma d'un film ferromagnétique dont l'anisotropie uniaxiale est typique. 88

- Fig. A-5 : Cycle d'hystérésis selon l'axe facile et selon l'axe difficile d'un film de Fe-Ni. 88

- Fig. A-9 : Schéma d'un hystérésiscope à prélèvement local. 97

- Fig. A-10 : Schéma d'un hystérésiscope pour lames "verre-chrome-or". 98

- Fig. A-11 : Schéma synoptique d'un groupe à vide. 103

Tableau 1 : Résultats de l'analyse chimique et magnétique des dépôts en couche mince. 66

Tableau 2 : Tensions Red-Ox des réactions entrant en jeu lors du dépôt de Co-P. 70

Tableau 3 : Ensemble des réactions conduisant à un dépôt de Co-P. 71

B I B L I O G R A P H I E

1 - BESSON, GUITTON et VALIGNAT.
Les processus initiaux du dépôt cathodique de Nickel.
C.R. Acad. Sc. Paris, 262 C, 800-802, 1966.

2 - GUITTON, LE GORREC et BESSON.
Influence de l'hydrogène adsorbé sur le comportement électrochimique du Nickel.
C.R. Acad. Sc. Paris, 270 C, 461-464, 1970.

3 - LE GORREC et GUITTON.
Utilisation de l'électrode tournante pour l'étude du mécanisme de l'électrodéposition du Nickel.
C.R. Acad. Sc. Paris, 272 C, 1784-1787, 1971.

4 - LE GORREC et GUITTON.
Etude chronopotentiométrique du dépôt électrolytique du Nickel.
C.R. Acad. Sc. Paris, 272 C, 2031-2034, 1971.

5 - BRENNER et RIDDEL.
Deposition of Nickel and Cobalt by chemical reduction.
J. of Res. of the N.B.S., R.P. 1835, 39, 385-395, 1947.

6 - I.B.M..
Improvements in or relation to electroless plating solutions.
Brevet Br. 1.080.791, Août 1967.

7 - JUDGE, MORRISON et SPELIOTIS.
Very high coercivity chemically deposited Co-Ni films.
J. Appl. Phys., 36, 3, 948-949, 1965.

8 - JUDGE, MORRISON et SPELIOTIS.
The effect of the concentration of $H_2PO_2^-$ on the magnetic properties of chemically deposited Co-P films.
J. of Electrochem. Soc., 113, 6, 547-551, 1966.

9 - JUDGE, MORRISON, SPELIOTIS et BATE.
Magnetic properties and corrosion behaviour of thin électroless Co-P deposits.
J. of Electrochem. Soc., 112, 7, 681-84, 1965.

10 - BURSUC et CALUGARU.
Quelques propriétés magnétiques des couches de Co-P déposées chimiquement.
Thin solid films, 3, R5-R8, 1969.

11 - FISHER et CHILTON.
Préparation and magnetic characteristics of chemically deposited Cobalt for high density storage.
J. of Electrochem. Soc., 109, 6, 485-490, 1962.

12 - KORONIEV, MARTSENYUK et UVAROV.
Magnetic porperties and structure of Cobalt films prepared by chemical precipitation.
Sov. Phys. Journal, 1, 64-66, 1965.

13 - MIKSIC, TRAVIESO, ARCUS et WRIGHT.
The relationship between coercivity and the structure and composition of electroless Co-P films.
J. of Electrochem. Soc., 113, 360-362, 1966.

14 - MORADZADEH.
Chemically deposited Co-P films for magnetic recording.
J. of Electrochem. Soc, 112, 9, 891-896, 1965.

15 - PEARLSTEIN et WEIGHTMAN.
Magnetic properties of electroless Cobalt based alloys.
Plating, 54, 714-716, 1967.

16 - RANSOM et ZENTNER.
Magnetic films of electroless Co-P with uniaxial anisotropy.
J. of Electrochem. Soc, 111, 12, 1423-1425, 1964.

17 - SPELIOTIS, JUDGE et MORRISON.
Origin of high coercivity in chemically deposited Co-P films.
J. Appl. Phys., 37, 3, 1158-1159, 1966.

18 - FISHER et TAYLOR.
Observation of the growth process of Cobalt films.
J. of Appl. Phys., 37, 6, 2512-2513, 1966.

19 - BRAGOWSKI et LAURIENTE.
Electroless Ni-Co-P films with uniaxial anisotropy.
J. of Electrochem. Soc., 109, 10, 987-989, 1962.

20 - HERITAGE et WALKER.
Chemically deposited Ni-Co layers as high speed storage elements.
J. of Electronics and Control, 1, 542-552, 1960.

21 - BONN et WENDELL.
Electrodeposition of a magnetic coating.
Brevet U.S. 2.644.787, 1953.

22 - POLUKAROV.
The production of coatings of special magnetic properties.
Zhur. Fizi. Khim., 35, 52-69, 1961.

23 - SALLO et CARR.
Magnetic electrodeposits of Cobalt Phosphorus.
J. of Electrochem. Soc., 109, 11, 1040-1043, 1962.

24 - SARD, SCHWARTZ et WEIL.
Deposition modes of Co from sulfate chloride solutions.
J. of Electrochem. Soc., 113, 424-428, 1966.

25 - BATE et SPELIOTIS.
Hard magnetic films of Co-Ni-P.
J. Appl. Phys., 34, 4, 1073-1074, 1963.

26 - SALLO et OLSEN.
Studies of high coercivity electrodeposit having a lamallar structure.
J. Appl. Phys., 32, 3, 2035-2045, 1961.

27 - KEFALAS.
Effect of electroplating parameters on magnetic properties of Ni-Co alloys.
J. of Appl. Phys., 37, 3, 1060-1061, 1966.

28 - ELMORE et BAKOS.
Cobalt-Nickel electrolytes containing phosphite or benzoate additive developped for magnetic plating.
J. of Electrochem. Soc., 111, 11, 1244-1248, 1964.

29 - MAGNET et RANDET.
Couches minces à fort champ coercitif déposées par électrolyse à partir d'une solution contenant du Cobalt et du Phosphore.
Note Technique LETI/EPA, 512, 1969.

30 - NATANSON, SHVETS, ZHELIBO et VASILENKO.
Formation of finely divided Cobalt at cathode.
Porosh.Metal, 9, 6, 18-23, 1969.

31 - VAKHIDOV et STARTCHENKO.
Electrodeposition of Nickel Phosphore alloy on various metal.
Isves. Akad. Nauk KAZSSR. Ser. Khim., 18, 1, 20-25, 1968.

32 - BONDAR et MELNIKOVA.
Mecanism of the electrodeposition of Cobalt phosphorous alloys.
Zashch. Metal, 1, 5, 530-533, 1965.

33 - KANBE et KANEMATSU.
Magnetic properties of solid solution of Cobalt with Phosphor.
J. of Phys. Soc. of Japan, 24, 1369, 1968.

34 - TREVES, WOLF et BALLARD.
Temperature sensitive magnetic film for a magneto-optic memory.
J. of Appl. Phys., 40, 3, 976-977, 1969.

35 - LE GORREC, GUITTON et BESSON.
Coefficient de diffusion de l'ion H^+ en solution sulfurique de sulfate de sodium.
C.R. Acad. Sc. Paris, 271, C, 27-30, 1970.

36 - GUITTON et DEROO.
La chronoampérométrie à variation linéaire de potentiel.
Séminaire d'Electrochimie 1967. Non publié.

37 - MAMANTOV, MANNING et DALE.
Reversible deposition of metals on solid electrodes by voltametry with linearly varying potentiel.
J. of Electrochem. Chem., 9, 253-259, 1965.

38 - GOUDET.
Analyse théorique de la méthode potentiodynamique à variation linéaire de tension. Application à l'ionisation de l'hydrogène sur le Platine.
Electrochim. Acta, 15, 1763-1796, 1970.

39 - VALIGNAT.
Contribution à l'étude du dépôt électrolytique des alliages Fer-Nickel.
Thèse 1968. Rapport C.E.A., R. 3454.

40 - MAISSEL et GLANG.
Handbook of thin films technology.
Mac Graw Hill N.Y., 5, 15-23, 1970.

41 - NEEL.
Base d'une nouvelle théorie générale du champ coercitif.
Ann. Univ. Grenoble, 22, 299, 1946.

42 - RANDET.
Etudes des couches minces à fort champ coercitif obtenues par dépôt de Cobalt sur du Chrome.
Thèse 1969, Fac. des Sciences de Grenoble.

43 - BATE.
Thin metallic films for high density digital recording.
I.E.E.E. Trans on May, Mag 1, 3, 193-205, 1965.

44 - HALABY, GREGOR et RURENS.
The materials of thin film devices.
Electro. Technology, 57, 9, 95-122d, 1963.

45 - MIDDLETON et WALKER.
High density recording using high coercivity films.
Enginneering of thin films in electronique, 16, 7, 16.1-16.6, 1966.

46 - SPELIOTIS.
Theory and experiment in magnetic recording.
J.A.P., 39, 2, 1310-1317, 1968.

47 - KORETZKY.
Electrodeposited magnetic films actual survey.
Proceed-on 1^{rst} Aust. Conf. Electrochem, 417-433, 1963.

48 - GOREUNOVA.
Sur les particularités et le mécanisme de formation des dépôts électrochimiques type cryptocristallins.
Electrochim. Acta, 1, 217-230, 1959.

49 - LE BAS.
Les propriétés magnétiques des couches minces.
Dunod, Paris 1967.

50 - KITTEL.
Theory of the structure of ferromagnetic domains in films and small particles.
Phys. Rev., 70, 965-971, 1946.

51 - SILCOX.
Magnetic domain walls in thin films of Nickel and Cobalt.
Phil. Mag., 8, 7-28, 1963.

52 - DIETZE et THOMAS.
Bloch-und Neel-Wände in dünnen ferromagnetischen schichten.
Z. Phys., 163, 523-534, 1961.

53 - STONER et WOHLFARTH.
Mecanism of magnetic hystersis in heterogenous alloys.
Phil. Trans. Roy Soc. London, série A, 240, 599, 1948.

54 - CALLIGARU et CUCIUREANU.
Etude de l'aimantation des couches de Co-P déposées chimiquement et soumises à l'action simultanée d'un champ magnétique circulaire alternatif et d'un champ magnétique longitudinal continu.
Thin Solid films, 9, 173-180, 1972.

55 - BARD.
Correction for the inconstancy of the chronopotentiométric constant at short transition time.
Analytical Chem., 35, 3, 340-343, 1963.

56 - BERZINS et DELAHAY.
Theory of electrolysis at constant current in unstirred solution. II : consecutive electrochemical reactions.
J. of An. Chem. Soc., 75, 9, 4205-4213, 1953.

57 - BERZINS et DELAHAY.
Theory of electrolysis at constant current with partial or total control by diffusion. Application to the study of complexe ions.
J. of An. Chem. Soc., 75, 2486-2493, 1953.

58 - PAUNOVIC.
Chronopotentiometry.
J. of Electroanal. Chem. and interfacial Chem., 14, 447-474, 1967.

59 - GOODENOUGH, FRUCHART, ROGER et SENATEUR.
Crystallographic and magnetic properties of solid solution of the phosphids M_2P, M = Cr, Mn, Fe, Co and Ni.
J. A. P., 40, 3, 1250-1257, 1969.

60 - LE GORREC.
Mécanisme du dépôt cathodique du Nickel.
Thèse, Univ. de Grenoble, 1972.

61 - VAN MUYLDER et POURBAIX.
Phosphore.
Atlas d'équilibre électrochimiques, Gauthier-Villars, Paris, 504-515, 1968.

62 - GORBUNOVA et NIKIFOROVA.
Physicochemical principles of Nickel plating.
Akademyia Nauk SSSR Institut Fizicheskoi Khimii, Moskva, 1960.
Israel Program for scientific translations, Jerusalem, 1963.

63 - LUBORSKY.
High coercitive force films of Co-Ni with additions of group V-A et VI-B.
Conférence Intermag, non publié.

Dernière page d'une thèse

VU 13 Juin 1973

Grenoble, le

Le Président de la thèse

VU, et permis d'imprimer,

Grenoble, le

Le Président de l'Université
Scientifique et Médicale